



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VYLUHOVATELNOST KOVŮ Z GEOPOLYMERŮ PŘI
POUŽITÍ RŮZNÝCH VYLUHOVACÍCH MEDIÍ**

THE LEACHABILITY OF METALS FROM GEOPOLYMERS USING VARIOUS LEACHING MEDIUMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Emília Bystrianska

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1056/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Emília Bystrianska**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Vyluhovatelnost kovů z geopolymérů při použití různých vyluhovacích medií

Zadání bakalářské práce:

Práce si klade za cíl srovnání různých vyluhovacích metod pro zjištění vyluhovatelnosti kovů z geopolymerních matric.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Emília Bystrianska
student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Cieľom tejto práce je zrovnanie vylúhovateľnosti kovu z AAM vplyvom použitia rôznych vylúhovacích médií. Bola porovnávaná schopnosť stabilizovať 1 hm. % Pb^{2+} v alkalicky aktivovaných matriciach za použitia rozdielnych vylúhovacích skúšok (ČSN EN 12457, HJ-T/299, TCLP). Koncentrácia kovu vo výluhu bola stanovená metódou ICP-OES. Matrice pozostávali z vysokopečnej trosky a vysokoteplotného popolčeka. Distribúcia olova v matriciach bola analyzovaná pomocou SEM mikroskopie. Ďalej bol skúmaný vplyv mechanickej pevnosti a pH výluhu na koncentráciu vylúhovaného olova.

Abstract

The aim of this work is the comparison of the leachability of metal from AAM due to the use of various leaching mediums. The ability to stabilize 1 wt. % Pb^{2+} in alkali-activated matrices was compared using different leaching tests (ČSN EN 12457, HJ-T/299, TCLP). The concentration of metal content in leachate was determined by ICP-OES method. The matrices consisted of blast-furnace slag and high-temperature fly ash. Lead distribution in matrices was analyzed by SEM microscopy. Furthermore, the effect of mechanical strength and pH leachate on the lead concentration were examined.

Kľúčové slová

Alkalicky aktivované materiály, vysokopečná troska, popolček, imobilizácia, olovo

Key words

Alkali-activated materials, blast furnace slag, fly ash, immobilization, lead

BYSTRIANSKA, E. *Vyluhovatelnost kovů z geopolymérů při použití různých vyluhovacích medií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Pod'akovanie

Chcela by som sa poďakovať vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jánovi Koplíkovi, Ph.D. za cenné rady, odbornú pomoc a konzultácie, ktoré mi poskytol pri vypracovaní bakalárskej práce.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Alkalicky aktivované materiály	8
2.2	Geopolyméry	8
2.2.1	História geopolymérov	8
2.2.2	Štruktúra geopolymérov	9
2.2.3	Mechanizmus geopolymerizácie	9
2.3	Vstupné suroviny pre prípravu alkalicky aktivovaných materiálov	11
2.3.1	Vysokopecná troska	11
2.3.2	Popolček	12
2.4	Alkalické aktivátory	14
2.4.1	Hydroxid sodný	14
2.4.2	Vodné sklo	15
2.5	Inhibícia ťažkých kovov v AAM	15
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	18
3.1	Prehľad použitých surovín	18
3.2	Príprava matric	18
3.3	Meranie mechanických vlastností	18
3.4	Vylúhovacie charakteristiky	18
3.4.1	ČSN EN – 12457-4	19
3.4.2	TCLP metóda 1311	19
3.4.3	HJ/T299-2007	19
3.5	Použité inštrumentálne metódy	19
3.5.1	XRF	20
3.5.2	XRD	20
3.5.3	ICP-OES	20
3.5.4	SEM	21
3.6	Analýza vstupných surovín	21
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	25
4.1	Mechanické vlastnosti pripravených alkalicky aktivovaných materiálov	25
4.2	SEM analýza popolčkových matric	26

4.3	SEM analýza troskových matric	29
4.4	Vylúhovacie charakteristiky	31
4.4.1	ČSN EN 12457-4	31
4.4.2	HJ/T299-2007	32
4.4.3	TCLP	33
4.4.4	Porovnanie použitých vylúhovacích testov a vplyv pH výluhu	33
5	ZÁVER.....	36
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	38
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	43
8	PRÍLOHY.....	44

1 ÚVOD

Priemyselne vyspelé spoločnosti každý rok produkujú obrovské množstvo odpadu. Nie všetky odpady sa dajú recyklovať alebo bezpečne uložiť na skládku. Jedná sa najmä o odpad z priemyselných výrobných zbytkov po ťažbách obsahujúcich ťažké kovy a taktiež rádioaktívny odpad. Prevažne tieto odpady obsahujú nízke hodnoty ťažkých kovov, avšak už aj to spôsobuje problém, pretože tieto kovy nie sú biodegradovateľné a majú tendenciu sa kumulovať v živých organizmoch. Najčastejšie sa k uskladneniu a izolácii nebezpečných látok používa metóda solidifikácie. Proces solidifikácie/stabilizácie je vysoko praktický, pretože sa dá použiť na širokú škálu odpadov obsahujúcich toxické prvky. Účelom tejto technológie nie je odstránenie ťažkých kovov z odpadu ale fyzikálne a chemicky ich zafixovať do pevnej matrice s cieľom znížiť ich mobilitu. Materiály používané na zapuzdrenie toxického odpadu musia byť dlhodobo odolné voči fyzikálnej degradácii a musia zabrániť vylúhovaniu odpadu z matrice do podzemných vôd.

Betónové a cementové systémy sú najčastejšie používané na zapuzdrenie toxického odpadu avšak ich tepelná stabilita a odolnosť voči kyslým dažďom nie je úplne ideálna. Napriek tomu sa používajú v širokom rozmedzí, pretože sa jedná o ľahko dostupný materiál, ktorý dokáže pomerne efektívne chemicky a fyzikálne stabilizovať ťažké kovy. Medzi najväčšie nevýhody cementových systémov patrí vysoká pórovitosť a slabá trvanlivosť. Z ekologického hľadiska je zas nevýhodou tvorba CO_2 , ktorý sa uvoľňuje pri výpale slinku.

Alkalická aktivácia anorganických sekundárnych surovín (popolčeky, trosky, úlety) nám dáva možnosť syntetizovať pomerne cenovo dostupné a ekologicky prijateľné materiály podobné cementu. Vlastnosti ako vysoká počiatočná pevnosť, malé zmrštenie, odolnosť voči striedavému zmrazovaniu a rozmrazovaniu, odolnosť voči korózii a sulfátová odolnosť z nich robia dlhodobo odolné materiály vhodné na zapuzdrenie odpadu.

Cieľom tejto práce je zrovnanie vylúhovateľnosti kovu z AAM vplyvom použitia rôznych vylúhovacích médií. Dopované matrice pozostávajú zo sekundárnych surovín (vysokopečnej trosky a vysokoteplotného popolčeka) aktivovaných sodným vodným sklom.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Alkalicky aktivované materiály

Alkalicky aktivované materiály (AAM) zahŕňajú v podstate akýkoľvek systém spojiva, ktorý vzniká reakciou alkalického aktivátoru (pevné skupenstvo alebo roztok) s kremičitanovou práškovou surovinou. K najčastejšie používaným kremičitanovým surovinám patria popolčeky zo spaľovania, vysokopecná troska, metakaolín, metalurgické trosky, prírodné pucolány, zeolity, kremičitý úlet a červený kal. Zloženie uvedených surovín je rozdielne, čo má výrazný vplyv na reakčný mechanizmus a hydratačné produkty. Ako zdroj alkálií môžu byť použité alkalické hydroxidy, kremičitany, uhličitan, sírany, hlinitan alebo oxidy alkalických kovov. Jedná sa v podstate o zlúčeninu, ktorá je rozpustná vo vode, je zdrojom alkalického kationu, zvyšuje pH reakčnej zmesi a urýchľuje rozpustenie kremičitanového prášku [1].

2.2 Geopolyméry

Pod pojmom geopolyméry označujeme hlinito-kremičitany, ktoré sú pripravené alkalickou aktiváciou bez prítomnosti vápennej zložky, patria teda do skupiny alkalicky aktivovaných materiálov. Alkalická aktivácia prebieha v krátkom čase aj za laboratórnej teploty. Chemické zloženie geopolymérnych materiálov je podobné prírodným zeolitickým materiálom, avšak ich mikroštruktúra je amorfná či semikryštalická. Davidovits striktne definoval geopolymérne materiály. ^{27}Al NMR spektrá musia mať pík pri 55 ppm a hliník môže byť len v koordinácii 4. Táto definícia platí len pre alkalickú aktiváciu čistého metakaolínu. Lenže pojem geopolymér sa rýchlo zaužíval a používa sa aj pri pomenovaní ďalších alkalicky aktivovaných materiálov.

Geopolyméry sa dajú vďaka svojim vlastnostiam použiť pri výrobe betónu s malou emisiou CO_2 . Môžu byť použité ako spojivá pri výrobe vláknitých kompozitov. Ďalej sa využívajú ako žiaruvzdorný materiál alebo na zakonzervovanie škodlivého odpadu [2].

2.2.1 História geopolymérov

Pojem „geopolymér“ bol prvý krát zavedený v roku 1978 Josephom Davidovitsom. Vyvinul a patentoval si tak spojivá získané alkalickou aktiváciou metakaolínu. Geopolyméry boli pôvodne objavené vďaka výskumu nového nehorľavého anorganického polymérneho materiálu. Tento výskum prebiehal vo Francúzsku ako následok viacerých katastrofálnych požiarov v sedemdesiatych rokoch [3].

Prebehlo mnoho výskumov, v ktorých Davidovits tvrdí, že egyptské pyramídy boli pravdepodobne postavené z umelého kameňa. Tento umelý kameň vznikol alkalickou aktiváciou kaolínu obsiahnutého v mäkkom vápenci. Všetky potrebné suroviny sa nachádzajú v okolí egyptských pyramíd, takže mohli byť jednoducho dopravené k mieste stavby [4].

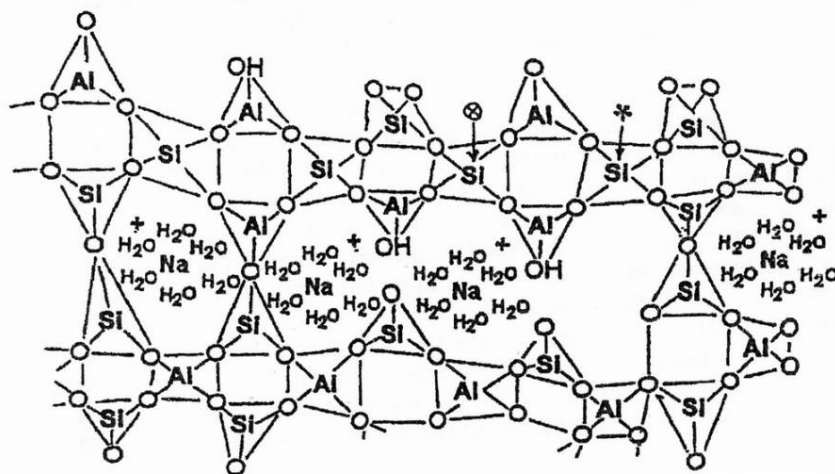
Podobné alkalicky aktivované spojivá boli nezávisle na sebe pripravené po celom svete. Glukhovskij (ZSSR) skúmal spojivá používané v stavbách zo starovekého Ríma a v roku 1959 objavil spojivo, ktoré bolo možné pripraviť z hlinito-kremičitanovej hliny a roztoku alkalického kovu. Nazval ich „gruntosilikáty“ (anglický ekvivalent „soil cements“). Spojivá s názvom „F-cement“ pripravil Forss (Fínsko, 1983) a boli na báze granulovanej vysokopecnej trosky. Krivenko (1994) sa taktiež zaoberal alkalickou aktiváciou hlinito-

kremitanov získaných z priemyselných odpadov a získané spojivá nazval pojmom „Geocementy“ [1] [5].

2.2.2 Štruktúra geopolymérov

Za geopolyméry považujeme amorfné hlinito-kremitany s trojrozmernou štruktúrou a keramickými vlastnosťami, ktoré je možné syntetizovať už pri laboratórnej teplote a tlaku. Geopolyméry pripravené pri laboratórnej teplote sú amorfné, so zvyšujúcou teplotou sa začínajú objavovať kryštalické fázy. Po vytvrdnutí sú rovnako ako portlandský cement odolné voči pôsobeniu vody. V štruktúre sa môžu nachádzať póry o veľkosti od nanometrov po mikrometre.

Sieť hlinito-kremitanových geopolymérov, poly(sialátov), pozostáva z tetraéderov SiO_4 a AlO_4 , ktoré sú navzájom striedavo spojené zdieľaním svojich kyslíkových atómov. Trojrozmerná štruktúra geopolymerného materiálu je zobrazená na Obr. 1. Kladne nabité ióny (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) sú prítomné v štruktúre, aby kompenzovali záporný náboj $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [6] [7].



Obr. 1: Štruktúra geopolyméru [7]

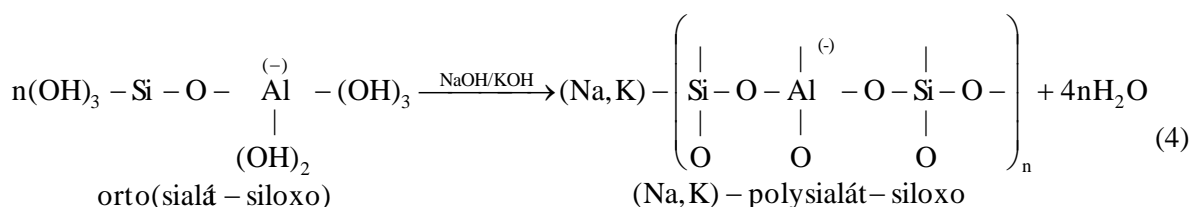
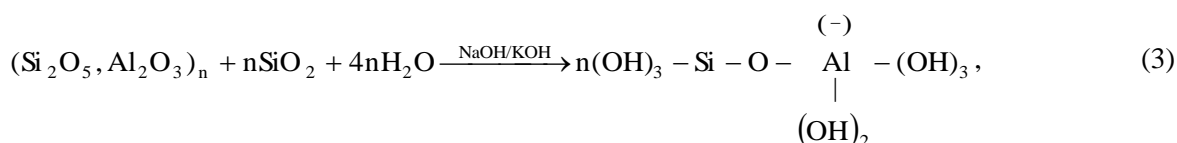
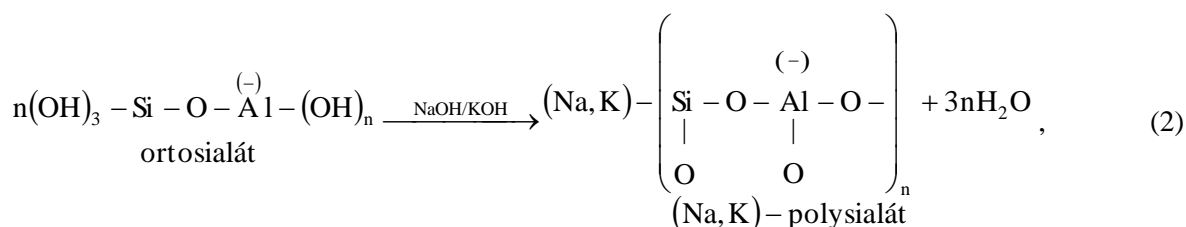
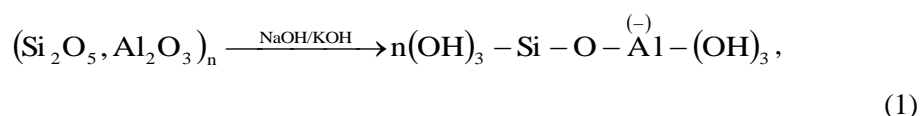
Poly(sialáty) sa dajú vyjadriť empirickým vzorcom $M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde „z“ má hodnotu 1,2 alebo 3; „M“ je monovalenčný kation napr. Na^+ alebo K^+ a „n“ je stupeň polykondenzácie. Podľa pomeru Si : Al poznáme stavebné jednotky geopolymérov, a to sialát ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$), sialát – siloxo ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) a sialát – disiloxo ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$). Všetky tieto stavebné jednotky sú spojené tzv. sialátovou väzbou a môžu sa nachádzať v štruktúre geopolymérov [8].

2.2.3 Mechanizmus geopolymérizácie

Proces geopolymérizácie ešte nie je celkom objasnený ale úplné pochopenie tohto procesu by mohlo pomôcť pri príprave geopolymérov s požadovanými vlastnosťami. Geopolymérizácia je považovaná za analógiu syntézy zeolitov, pretože chemicky sú si tieto reakcie podobné. Avšak produkty geopolymérizácie, na rozdiel od zeolitov, nemajú stechiometrické zloženie a majú amorfnú alebo semikryštalickú štruktúru [9].

Syntéza prebieha procesom polykondenzácie, pri ktorej reakciou hlinito-kremičitanov v silne alkalickom prostredí vznikajú sialátové väzby Si-O-Al-O. Geopolymerizácia začína rozpustením Si a Al z pevného hlinito-kremičitanového materiálu v silnom zásaditom roztoku. Po rozpustení nasleduje formovanie oligomérov Si/Si-Al vo vodnej fáze. Keď sa vytvoria oligomérne jednotky, nasleduje polykondenzácia, teda vytvorenie trojrozmerných hlinito-kremičitanových štruktúr. Nakoniec sa včlenia nerozpustné pevné častice do finálnej geopolymérnej štruktúry a vznikne pevná polymérna štruktúra [10].

Kryštalická štruktúra nemôže vznikáť pretože hneď ako sa zmieša hlinito-kremičitanový prášok s alkalickým roztokom, formuje sa pasta (gél), ktorá rýchlo tvrdne a vytvára pevnú štruktúru. Z tohto dôvodu neexistuje dostatočný čas a priestor, aby mohla prebehnúť kryštalizácia [11].



Predpokladá sa, že roztok alkalického hydroxidu je v reakcii potrebný na rozpustenie oxidu kremičitého a oxidu hlinitého, aby následne mohla prebiehať katalýza kondenzačnej reakcie. V hlinito-kremičitanovej štruktúre je kremík vždy v koordinácii 4, zatiaľ čo hliník sa môže vyskytovať v koordinácii 4 alebo 6. Je možné, že koordinačné číslo hliníka vo východiskových látkach bude mať vplyv na jeho usporiadanie v matici. Veľmi málo sa vie o správaní gélovej fázy, ktorá vzniká ako medziprodukt kopolymerizácie. Vysokoreaktívna gélová fáza nemôže byť „zmrazená“ a následne zanalyzované jej zloženie a štruktúra, preto sa nevie, do akej miery je ovplyvnená koncentráciou východiskových zložiek [12].

Samotný proces geopolymerizácie je ovplyvnený mnohými faktormi. Koncentrácia alkalického aktivátoru má výrazný vplyv na pevnosť v tlaku výsledného geopolymerného materiálu. Ideálna koncentrácia alkalického aktivátora zvýši pevnosť produktu. Iné koncentrácie alkalického aktivátora môžu ovplyvniť mechanické vlastnosti (pevnosť v tlaku)

v dôsledku prítomnosti voľných OH^- iónov, ktoré sa vyskytujú v alkalicky aktivovanej matrici a môžu zmeniť štruktúru výsledného produktu. Čas a teplota vytvrdzovania sú ďalšími faktormi, ktoré menia pevnosť v tlaku výsledných vzoriek. Avšak na to, aby mohli teplota a čas vytvrdzovania efektívne ovplyvniť mechanické vlastnosti, musíme použiť správnu koncentráciu alkalického aktivátoru, pretože ten má oveľa väčší vplyv ako vyššie dva uvedené faktory [13].

Počas procesu geopolymerizácie má voda úlohu zmáčadla, nosiča iónov (NaOH , rozpustné vodné sklo) a ešte je donorom H^+ a OH^- iónov, pri rozpúšťaní hlinito-kremičitanov. Časť vody sa vráti späť v polykondenzačnom kroku formovania gélu. Vo vnútornej štruktúre gélu sa vytvárajú póry vyplnené vodou. V prítomnosti Ca^{2+} iónov (napr. v troske) je voda viazaná fyzikálne v podobe kapilárnej vody a chemicky, kedy je viazaná vo vznikajúcom C-S-H gélu. Avšak v prípade prípravy geopolyméru z fluidného popolčeka, voda vstupuje a opúšťa polykondenzačný proces bez toho, aby sa počas neho spotrebovala [14].

Rýchlosť geopolymérnej reakcie sa dá ovplyvniť prídavkom určitých zlúčenín. Uhličitaný pomáhajú rozpúšťať Si zo vstupných surovín a zároveň znižujú rozpustnosť Ca. Taktiež šťavelany a fosforečnany zvyšujú obsah rozpustného Si [15].

2.3 Vstupné suroviny pre prípravu alkalicky aktivovaných materiálov

Vstupné suroviny používané na prípravu AAM hrajú dôležitú úlohu pri ich formovaní. Pre alkalickú aktiváciu sa používajú hlinito-kremičitanové materiály, ktoré sa vyznačujú latentnými hydraulickými vlastnosťami. Vstupné suroviny môžu byť buď prírodného (metakaolín, kaolinit) alebo syntetického pôvodu (popolček, troska). Metakaolín patrí medzi prvé suroviny, z ktorých boli pripravené geopolymérne spojiva. Vzniká kalcináciou kaolínu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pri teplote 650-800 °C. Jedná sa vlastne o dehydratovanú formu kaolínu [8].

Materiály syntetického pôvodu sú väčšinou sekundárne suroviny, takže príprava AAM z týchto zložiek je ekologická a ekonomická. Výpočtom bolo zistené, že na výrobu 1 t geopolymerného cementu, pripadá 0,184 t emisií CO_2 [16].

2.3.1 Vysokopecná troska

Granulovaná vysokopecná troska je latentne hydraulická látka, ktorá vzniká ako odpadný produkt pri výrobe surového železa vo vysokej peci. Jedná sa o tavený materiál, ktorý pozostáva z roztavenej kremičitanovej hlušiny obsiahnutej v železnej rude, ďalej zo zvyškov spáleného koksu, vápenca a ďalších pridaných látok počas procesu výroby surového železa. Jej zloženie závisí na použitej železnej rude a taktiež na prídavku troskotvorných prísad. Zloženie trosky sa líši v závislosti na jej pôvode (Tab. 1) ale vždy sú v jej zložení prítomné oxidy: hlinitý, kremičitý, vápenatý a horečnatý. Hustota vysokopecnej trosky je menšia než hustota surového železa a preto sa v roztavenom stave nachádza nad ním. Teplotu tavenia má v rozmedzí 1400-1600 °C, čo je blízke teplote tavenia železa. Vlastnosti vysokopecnej trosky závisia na jej ochladení po odpichu z vysokej pece. Pomalé ochladenie vedie k vytvoreniu stabilnej pevnej látky, ktorá pozostáva z kryštalických Ca-Al-Mg silikátov. Pomaly ochladená troska nemá skoro žiadne hydraulické vlastnosti a používa sa ako kamenivo. Pri rýchlom ochladení vysokopecnej trosky sa zabráňuje kryštalizácií a väčšina jej obsahu ostáva v sklenej fáze. Rýchle chladenie nastáva hneď po odpichu z vysokej pece väčšinou vypustením

do veľkej chladiacej nádrže napustenej vodou, kde dochádza k rozdeleniu na malé častice. Taktiež môže byť chladená striekaním vysokotlakovými vodnými tryskami. Takto ochladená troska má latentne hydraulické vlastnosti, takže v prítomnosti alkálií dochádza k jej hydratácii a vzniká z nej pevný produkt [17] [18].

Pre použitie granulovanej trosky na prípravu alkalicky aktivovaných materiálov, musí byť najskôr pomletá na jemný prášok aby sa maximalizoval reakčný povrch. Častice majú nepravidelný tvar a distribúcia častíc je od 5 do 25 μm . [2] [8].

Tab. 1: Priemerné zloženie hlavných oxidov (hm.%) obsiahnutých vo vysokopecnej troske [2]

Pôvod trosky	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Austrália	35,0	11,5	41,5	6-12
USA	32,83	11,59	41,43	8,03
Nemecko	33,27	10,90	44,77	5,27
Česká republika	36,18	9,61	35,39	14,49
Kanada	35,3	9,9	34,7	14,6
Francúzsko	35,0	12,2	43,2	8,1

V prvom kroku alkalickéj aktivácie granulovanej vysokopecnej trosky dochádza k súčasnej hydrolýze a rozpusteniu surovín. Proces začína narušením väzieb Ca-O, Mg-O, Al-O-Si, Si-O-Si nachádzajúcich sa v sklovitej fáze vysokopecnej trosky. V druhom kroku sa vytvárajú monoméne jednotky Si(OH)₄ a Al(OH)₄⁻, ktoré reagujú s OH⁻ iónmi a produkujú viac komplexnejšie jednotky. Zo sklovitej štruktúry vysokopecnej trosky sa ďalej uvoľňuje do roztoku Ca²⁺ a Mg²⁺, ktoré sú obklopené OH⁻ a H₂O. Postupne sa roztok nasýti a hodnota pH začne pomaly klesať. Dôjde k zrážaniu a vytváraniu C-A-S-H gélu, ktorý je hlavným hydratačným produktom. Vzniknutý C-A-S-H gél je podobný C-S-H gélu v portlandskom cemente ale navyše ma vo svojej štruktúre nepravidelne začlenené Al tetraédry. Pomer Ca/Si je nízky a jeho hodnota je blízka 1. Súčasne s vytváraním C-A-S-H gélu nastáva vyzrážanie produktov typu hydrotalcitu (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O), ktoré sú bohaté na Mg a Al. Vo výslednej štruktúre sa môžu vyskytovať aj hydratačné fázy C₄AH_x a C₂ASH₈. Typy hydratačných produktov závisia predovšetkým na použitom alkalickom aktivátore a zložení vysokopecnej trosky. Nezreagované ióny Ca²⁺, ktoré nie sú začlenené do štruktúry C-A-S-H gélu reagujú so vzdušným CO₂ za vzniku CaCO₃ na povrchu. Taktiež nezreagované Na⁺ ióny z alkalického roztoku môžu vytvárať so vzdušným CO₂ na povrchu uhličitan [19] [20].

2.3.2 Popolček

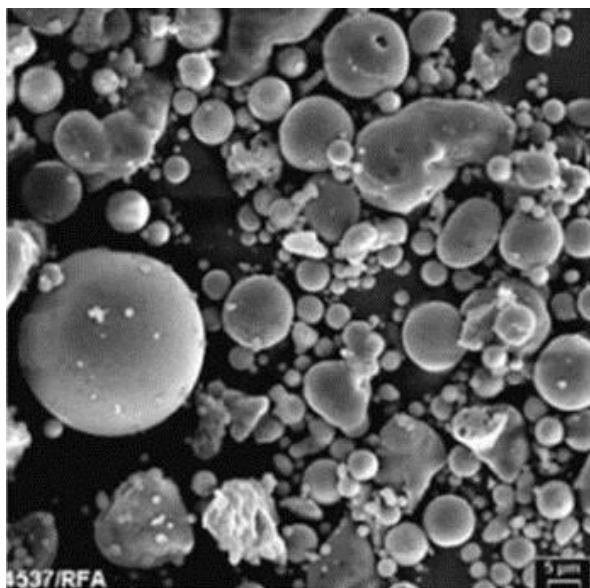
Popolček vzniká ako odpad pri spaľovaní paliva v uhoľných elektrárnach. Získava sa elektrostatickým alebo mechanickým odlučovaním prachových častíc zo spalín. Jedná sa o heterogénny materiál, ktorý vykazuje premenlivé chemické, mineralogické a granulometrické zloženie podľa druhu spaľovania a typu odlučovania. Prevažne sa skladá z oxidov: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ a MgO. Podľa procesu spaľovania sa popolčky delia na vysokoteplotné a fluidné.

Vysokoteplotný popolček vzniká spaľovaním v práškovom granulačnom ohnisku v teplotnom rozmedzí 1 100-1 500 °C. Vyššia spaľovacia teplota má dopad na vznik SO₃, takže vznikajúce spaliny musia byť odsírené. Častice majú väčšinou guľovitý tvar. Tieto

gulovité častice môžu byť duté (cenosféry), vyplnené cenosférami menších rozmerov alebo môžu byť ako plné sférické častice. Zrna popolčeku majú veľkosť približne 10 μm .

Fluidný popolček vzniká spaľovaním vo fluidnej vrstve, ktorá sa vytvára prietokom vzduchu vháňaného do spaľovacieho priestoru. Náplň fluidnej vrstvy tvorí palivo (uhlie), vápenec (odsírovacie aditívum) a aditívum pre stabilitu fluidnej vrstvy. Fluidné spaľovanie prebieha za nižších teplôt (800-900 $^{\circ}\text{C}$), takže sa redukuje tvorba NO_x . Vzniknuté častice popolčeku tvoria skôr aglomeráty. Fluidný popolček vďaka vyššiemu obsahu reaktívneho vápna môže tvrdnúť už po zmiešaní s vodou [21].

Podľa americkej normy ASTM C 618-89 (2003) (American Society for Testing and Materials) sú popolčky rozdelené do dvoch tried: C (vápenaté) a F (kremičité). Popolčky triedy F vznikajú spaľovaním antracitu, čierneho uhlia alebo extraktov. Sú bohaté na SiO_2 a Al_2O_3 . Obsah $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70\%$ a v ich zložení je málo voľného CaO a MgO . Popolčky triedy C vznikajú spaľovaním z hnedého uhlia alebo lignitu. Obsah SiO_2 a Al_2O_3 je v rozmedzí $70\% > (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 50\%$, avšak obsahujú väčšie množstvo voľného vápna CaO [8].



Obr. 2: Morfológia surového popolčka zobrazujúca gulovitú cenosféru rôznych veľkostí [23]

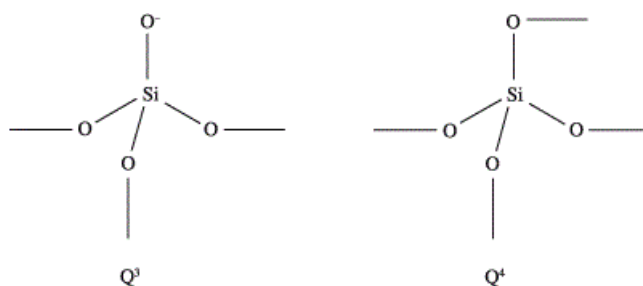
Popolček je zložený z amorfných (sklených) a kryštalických prvkov, prevažne z mullitu, hematitu, magnetitu, kremeňa a zvyškov nespáleného uhlia. Zdá sa, že reaktivita popolčeku závisí na množstve prítomnej sklenej fáze. Magnetit vzniká iba v úzkej povrchovej oblasti jemnozrnných častíc. Obsah síry v popolčeku býva vyšší než 0,2 % a môže nepriaznivo vplyvať na proces tuhnutia. Vhodné popolčky použité na geopolymizáciu pozostávajú z amorfných dutých sférických častíc nazývaných „cenosféra“ (Obr. 2). Gulový tvar popolčka má najmenší možný reakčný povrch a tento fakt môže negatívne ovplyvniť priebeh reakcie. [22].

Alkalická aktivácia popolčka je proces, kedy sa sklovité zložky po zmiešaní s alkalickým aktivátorom transformujú do kompaktnej štruktúry podobnej cementu. V prvej fáze alkalickéj aktivácie nastáva rozpúšťanie; popolček prichádza do kontaktu s alkalickým roztokom. Prítomné OH^- ióny v reakčnej zmesi narúšajú kovalentné väzby (Si-O-Si ; Si-O-Al ; Al-O-Al)

v popolčeku, pričom sa uvoľňujú (pravdepodobne monoméne) hlinitany a kremičitany. Tieto monoméry medzi sebou reagujú a vznikajú diméry, triméry, až nakoniec dôjde k presýteniu roztoku a vznikne alumino-silikátový gél. Spočiatku je gél bohatý na hliník (Gél 1) a vyšší obsah Al^{3+} pretrváva len na začiatku reakcie. Dá sa to pripísať skutočnosti, že väzby Al-O sú slabšie než Si-O, takže skôr dôjde k ich narušeniu a hliník je preto lepšie rozpustný než kremík. Ako reakcia postupuje ďalej, zdroj hliníka je vyčerpaný a štiepi sa viac Si-O väzieb a vzniká alumino-silikátový gél bohatý na Si^{4+} (N-A-S-H gél; Gél 2). Tento gél s trojrozmernou štruktúrou je hlavným hydratačným produktom reakcie a je nositeľom mechanických pevností výsledného materiálu [24].

Pomocou NMR sa zistilo, že v trojrozmernej štruktúre sa kremík nachádza v rôznych zoskupeniach. Najčastejšie tvorí Q_4 (3Al) a Q_3 (2Al) jednotky (Obr. 3) a vzniknutý N-A-S-H gél sa považuje za zeolitický prekursor. Vo výslednej štruktúre materiálu je taktiež možné nájsť malé množstvo zeolitických minerálov (hydroxysodalit, herschelit, zeolit Y) [25][26].

Reakcia je ovplyvnená mnohými faktormi: distribúciou veľkosti častíc, chemickým zložením popolčeka, množstvom sklovitej fázy, koncentráciou a pH použitého aktivátoru. Podmienky reakcie (teplota, čas, relatívna vlhkosť) ovplyvňujú vývoj mikroštruktúry a mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaného produktu. Na výslednú pevnosť v tlaku má tiež výrazný vplyv pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, ktorý sa ale trochu líši v závislosti od zloženia popolčeka a podmienkami polymerizácie [27].



Obr. 3: Schematické zobrazenie štruktúry Q^4 a Q^3 [28]

2.4 Alkalické aktivátory

Medzi najčastejšie používané alkalické aktivátory patria hydroxid sodný, uhličitan sodný a vodné sklo $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Niektoré draselné zlúčeniny (napr. KOH) boli používané na alkalickú aktiváciu v laboratórnych štúdiách, avšak ich potenciálna aplikácia je limitovaná ich cenou.

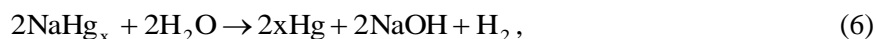
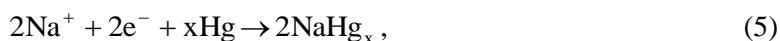
Podľa doterajších výskumov bolo zistené, že alkalická aktivácia pomocou zmesi hydroxidu a vodného skla spôsobuje väčšiu mechanickú pevnosť v ohybe a tlaku, než pri použití samotného hydroxidu alebo vodného skla. Mechanická pevnosť taktiež vzrastá znižovaním silikátového modulu vodného skla [5].

2.4.1 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je pevná, biela, silne hygroskopická leptavá chemická látka. Dobré sa rozpúšťa vo vode a v etanole. Hydroxidy pohlcujú oxid uhličitý a ostatné plyny kyslej povahy a preto musí byť skladovaný v hermeticky uzatvárateľných obaloch. Patrí medzi silné

korozívne zlúčeniny. Rozpustením pevného hydroxidu sodného vo vode sa uvoľňuje značné množstvo tepla, ktoré je spôsobené silnou hydratáciou sodného iónu [29].

Hydroxid sodný sa vyrába elektrolýzou roztoku chloridu sodného (solanky), rôznymi typmi elektrolýzy (diafragmová, amalgámová, ...). Typ elektrolýzy ovplyvňuje kvalitu a čistotu pripraveného roztoku hydroxidu. V Českej republike sa hydroxid sodný pripravuje prevažne elektrolýzou amalgámového typu. Použitím ortuťovej katódy sa dá vďaka prepätiu vodíku získať sodík, ktorý tvorí amalgám. Prípravu NaOH amalgámovou elektrolýzou vystihuje rovnica:



2.4.2 Vodné sklo

Pod pojmom vodné sklo (Na_2SiO_3) označujeme taveniny alkalických kremičitanov s premenlivým stechiometrickým zložením a vodné roztoky týchto tavenín. Jedná sa o koloidný roztok alkalických kremičitanov (sodného, draselného) vznikajúceho rozpustením alkalicko-kremičitanového skla vo vode.

Tekuté vodné sklo sa vyrába z pevného kremičitanu sodného, ktorý vzniká zo sklárskeho piesku. Ten sa taví v sklárskej vaňovej peci s pomocou alkalických tavidiel. Roztavená sklovina sa prudko ochladí za účelom rozpraskania na čo najmenšie častice. Nasleduje rozpustenie pomocou hydroxidu sodného, vody, teploty a zvýšeného tlaku v autoklávu, kde vzniká tekuté vodné sklo [30].

Zloženie vodného skla býva najčastejšie charakterizované kremičitým modulom. Pre sodné vodné sklo sa jedná o molový pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Hodnota kremičitanového modulu bežných vyrábaných typov vodných skiel sa pohybuje v rozmedzí 1,6-4,1. K charakterizácii vodného skla sa ešte okrem modulu používa hustota, ktorá poskytuje informáciu o koncentrácii roztoku i zložení vodného skla.

Vytvrdzovanie vodného skla je spôsobené tvorbou gélu kyseliny kremičitej, najčastejšie v dôsledku reakcie alkalického kremičitanu s oxidom uhličitým. Vedľajším produktom vytvrdzovania sodného vodného skla je sóda Na_2CO_3 [31].

2.5 Inhibícia ťažkých kovov v AAM

Solidifikácia/stabilizácia (S/S) je proces, ktorý obvykle zahŕňa zmiešanie odpadu so spojivom aby sa znížila vyluhovateľnosť nebezpečných zložiek odpadu. Cieľom S/S je teda začleniť do štruktúry materiálu čo najväčšie množstvo odpadu pri dosiahnutí požadovaných mechanických a vyluhovacích vlastností. Odpad môže byť v štruktúre spojiva viazaný fyzikálne (adsorpciou alebo zapuzdrením) alebo chemicky (fixáciou). Procesom S/S sa často používa na stabilizáciu odpadu s nízkou rádioaktivitou a nebezpečného odpadu [8].

Stabilizácia odpadu je založená na zmene fyzikálnych a chemických vlastnostiach odpadu. Tieto zmeny vzniknú v dôsledku zmiešania odpadu s vhodnými prísadami. Podľa toho, aké stabilizačné prísady sa použijú, vznikajú rôzne typy fyzikálno-chemických väzieb (sorpcia, pucolánová reakcia, mikroenkapsulácia). Najčastejšími používanými stabilizačnými prísadami sú hydraulické spojivá na báze cementu a vápna, popolčeky a bentonity. Schopnosť imobilizovať nebezpečné látky a ťažké kovy sa overuje vyluhovacími testami. Vyluhovací

test, ktorý sa používa v Českej republike, sa riadi podľa normy o nakladaní s odpadom ČSN EN 12457-4 a vyhlášky o odpadoch 294/2005 Sb. Medzi ďalšie často používané vylúhovacie charakteristiky patria americká norma TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) čínska norma HJ/T299-2007, nemecká norma DIN 38414-S4 a holandská norma NEN 7375.

Alkalicky aktivované materiály predstavujú ideálne spojivo na stabilizáciu odpadu vďaka nízkej priepustnosti (permeabilite), odolnosti proti kyselinám a dlhou životnosťou. Množstvo vylúhovaných odpadných látok z AAM je v určitých prípadoch nižšie než z odpadu stabilizovaného portlandským cementom. Alkalicky aktivovaná troska je odolnejšia voči agresívnym prostrediam než portlandský cement. Má menej poréznu štruktúru a je odolnejšia voči vyšším teplotám [32] [33].

Mechanizmus inhibície ťažkých kovov v alkalicky aktivovaných materiáloch nie je presne objasnený a je tvorený fyzikálnymi a chemickými reakciami. Katióny kovov môžu vytvárať chemickú väzbu s maticou spojiva alebo sa môžu fyzikálne inhibovať – zapuzdriť v štruktúre. Na inhibíciu kovov a odpadných látok má výrazný vplyv pórovitosť tuhnúceho materiálu. Pórovitosť ďalej súvisí s pevnosťou výslednej matrice [33].

Ťažké kovy sa môžu účinne imobilizovať v geopolymérnej 3D štruktúre, pričom sa zo štruktúry uvoľňujú bezpečné kovové ióny ako je napríklad Na^+ a K^+ . Imobilizácia taktiež závisí na prvku, ktorý sa má viazať v matici. Katióny kovov (predovšetkým alkalické kovy a kovy alkalických zemín) môžu vyrovnávať záporný náboj hliníka v nezreagovaných geopolymérnych fázach. Niektoré dobre rozpustné látky (Pb^{2+}) sa môžu rozptýliť v celej matici a zabudovať sa do vznikajúcej geopolymérnej fázy [34].

Vďaka vysokým hodnotám pH pri alkalickej aktivácii môže nastať zmena látky na menej rozpustnú formu než bola pôvodná zlúčenina (napr. Ba sa vyzráža v nerozpustnej forme BaSO_4 a Sr vo forme SrCO_3). Alkalicky aktivované materiály nemajú rovnaký efekt v stabilizácii rôznych prvkov. Ťažšie sa stabilizujú prvky, ktoré majú zvýšenú rozpustnosť za alkalických podmienok (As, B, Mo, Se, V). Tieto prvky počas alkalickej aktivácie prechádzajú do aniónovej formy a nie sú začlenené do Si-O-Al reťazca [34]. Vylúhovateľnosť kationov kovov Ag, Cd, Cr, Hg, Pb a Zn zo spojiva na báze popolčeka sa zvyšuje so znižujúcou sa hodnotou pH [35] [36].

Mikroštruktúra a fázové zloženie hydratovanej zložky zohráva významnú úlohu pri imobilizácii látok v alkalicky aktivovanej troske. Taktiež samotný kovový ión ovplyvňuje pevnosť výsledného produktu. Prídavok Zn^{2+} má za následok zníženie pevnosti v tlaku, zatiaľ čo Cr^{6+} zvyšuje pevnosť spojiva. Toto zvýšenie pevnosti v tlaku môže mať súvislosť so získaním viac kompaktnej štruktúry a zníženiu objemu mikropórov v dôsledku začlenenia Cr^{6+} [37] [38]. AAM na báze popolčeka účinne stabilizujú Pb^{2+} , pretože sa vyzráža vo forme vysoko nerozpustného kremičitanu (Pb_3SiO_5). Naopak, úplné zrútenie štruktúry nastáva po pridaní 2,6 hm. % Cr^{6+} vo forme CrO_3 . Toto narušenie štruktúry sa pripisuje vzniku rozpustného $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ktoré zabraňuje tvrdnutiu alkalicky aktivovaného spojiva [39]. Odolnosť alkalicky aktivovaného popolčeka voči vylúhovaniu kovov zo štruktúry je výrazne ovplyvnená prítomnosťou Ca^{2+} iónov v matici [40]. Arzén sa lepšie stabilizuje, ak je v matici prítomné Fe [41].

Izquierdo a kol. dospeli k záveru, že veľmi nízke vylúhovacie limity v alkalicky aktivovanom popolčeku majú prvky Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Nb, Ni, Pb, Sr, Sn, Th, U, Y

a Zr. [34]. Qian a kolektív zistil, že nízke koncentrácie Hg^{2+} majú malý vplyv na pevnosť v tlaku, štruktúru pórov a stupeň hydratácie v alkalicky aktivovanej troske. Avšak prídanie 2% Hg^{2+} vykazuje evidentné spomalenie hydratácie a zníženie pevností počas prvých dní ale žiadne negatívne efekty neboli zaznamenané po 28 dňoch hydratácie. Výsledky tejto štúdie ukazujú, že do 2% Hg^{2+} iónov môžu byť efektívne imobilizované v matrici alkalicky aktivovanej trosky, pričom spĺňajú vylúhovací limit ortuti podľa TCLP [42].

Z rádioaktívnych odpadov je problém stabilizovať rádionuklid cézium. Niekoľko laboratórnych štúdií potvrdilo, že vylúhovateľnosť cézia z alkalicky aktivovanej trosky je oveľa menšia než z portlandského cementu [33].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V tejto časti je uvedený prehľad použitých surovín, ich vstupné analýzy a krátky popis použitých inštrumentálnych metód. Ďalej je tu uvedený postup prípravy jednotlivých matric a postupy vylúhovacích skúšok.

3.1 Prehľad použitých surovín

- vysokoteplotný popolček – Elektrárna Počerady
- granulovaná vysokopecná troska – Kotouč Štramberg
- Na-vodné sklo: 16,14 hm. % Na_2O , 30,70 hm. % SiO_2 , kremičitý modul $M = 1,96$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – p.a.
- HNO_3 – p.a
- H_2SO_4 – p.a.
- CH_3COOH – ľadová
- demineralizovaná voda

3.2 Príprava matric

Všetky typy matric boli pripravované rovnakým postupom. Pasty boli miešané v normovanej laboratórnej miešačke MI-CM5AX od firmy Beton System. Koncentrácia alkalického aktivátora bola 8 % Na_2O k hmotnosti trosky/popolčka. Vodný súčiniteľ w/s (pomer hmotnosti vody k hmotnosti použitej trosky/popolčka) bol pre prípravu matrice z trosky 0,33 a pre matrice z popolčka 0,38. Na prípravu matric s prídavkom olova bolo použité Pb^{2+} vo forme svojej soli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v hmotnostnom pomere 1 % Pb k troske/popolčku. Zmes trosky/popolčka, sodného vodného skla a demineralizovanej vody bola miešaná po dobu 3 minút a následne bola vyliata do vymazaných oceľových foriem. Matrice z vysokopecnej trosky boli umiestnené do igelitového vrečka, aby sa zabránilo nadmernému úniku vody a zmršteniu. Takto boli matrice uchované po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote. Matrice z vysokoteplotného popolčka boli taktiež uložené do igelitovej fólie a na 24 hodín boli uložené do sušiarne pri 60 °C. Po jednodňovom tvrdnutí a tuhnutí sa matrice odformovali a výsledkom boli telesá o rozmeroch 20×20×100 mm. Nasledujúcich 27 dní boli všetky druhy matrice uložené v nádobe pre vlhké uloženie pri laboratórnej teplote.

3.3 Meranie mechanických vlastností

Meranie pevnosti v tlaku a meranie pevnosti v ťahu za ohybu bolo uskutočňované v dvoch fázach – po 7 dňoch a 28 dňoch od prípravy matrice. Pevnosti boli merané na lise Desttest 3310 od firmy Beton System. Pre meranie pevnosti v ťahu za ohybu bol použitý BS-10 o maximálnej ohybovej sile 10 kN. Pevnosť v tlaku bola meraná na lise BS-300 o maximálnej tlakovej sile 300 kN.

3.4 Vylúhovacie charakteristiky

Výluhy z matric boli prevádzané po 28 dňoch zrania. Boli použité tri rôzne vylúhovacie charakteristiky. Kvapalná časť sa po ukončení trepania oddelila od pevnej pomocou tlakovej filtrácie cez membránový filter o veľkosti pórov 0,45 mm. Koncentrácie kovov v jednotlivých výluhoch boli stanovené pomocou metódy ICP-OES.

3.4.1 ČSN EN – 12457-4

Skúšobné teleso o rozmeroch 20×20×100 mm bolo zvážené a umiestnené do vzorkovnice z HDPE. Pridala sa destilovaná voda tak, aby pomer kvapalnej a pevnej fázy L/S bol 10/1. Vzorkovnica bola uzatvorená a umiestnená do trepačky. Vylúhovanie sa prevádzalo pri plynulom otáčaní nádoby spôsobom „hlava – päta“ rýchlosťou 10 otáčok za minútu. Vylúhovanie prebiehalo pri laboratórnej teplote po dobu 24 h ± 0,05 h.

3.4.2 TCLP metóda 1311

Zmyslom tejto vylúhovacej metódy je simulovať podmienky, ktoré môžu nastať na skládke odpadu. Dažďová voda pretekajúca uloženým odpadom môže znečistiť podzemnú vodu látkami, ktoré sú v nej rozpustné. Metóda používa dva druhy vylúhovacieho činidla:

- Vylúhovacie činidlo č.1: Pridáme 5,7 ml ľadovej kyseliny octovej do 500 ml destilovanej vody. Ďalej pridáme 64,3 ml 1M NaOH a doplníme destilovanou vodou na objem 1 l. Pri správnej príprave by hodnota pH mala byť $4,93 \pm 0,05$.
- Vylúhovacie činidlo č.2: Zriedime 5,7 ml ľadovej kyseliny octovej na objem 1 l. Správne pripravené činidlo by malo mať hodnotu pH $2,88 \pm 0,05$.

Určenie správneho vylúhovacieho činidla prebieha nasledujúcim postupom:

- Do 500 ml kadičky pridáme 5 g vzorku. Ďalej pridáme 96,5 ml destilovanej vody, prikryjem kadičku hodinovým sklíčkom a po dobu 5 minút miešame na magnetickej miešačke. Zaznamenáme hodnotu pH. Ak je pH < 5, použijeme vylúhovacie činidlo č.1.
- Ak je pH > 5, pridáme 3,5 ml 1M HCl. Kadičku prikryjeme hodinovým sklíčkom a zahrejeme obsah kadičky na 50 °C po dobu 10 minút. Po vychladnutí zaznamenáme pH. Ak je pH < 5, použijeme vylúhovacie činidlo č.1. Ak je hodnota pH > 5, použijeme vylúhovacie činidlo č.2.

Pomocou vyššie zmieneného postupu sme pre matrice z trosky a popolčeka určili ako vhodné činidlo vylúhovacie činidlo č.2. Matrice sa zvážili a boli umiestnené do vzorkovnice z HDPE spolu s vylúhovacím činidlom č.2 v pomere L/S 10/1. Vylúhovanie sa prevádzalo plynulým otáčaním nádoby s matricou a vylúhovacím činidlom spôsobom „hlava – päta“ rýchlosťou 10 ot./min. Vylúhovanie prebiehalo za laboratórnej teploty po dobu 18 ± 2 h.

3.4.3 HJ/T299-2007

Najprv sa pripravilo vylúhovacie činidlo. Zmiešala sa H₂SO₄:HNO₃ v hmotnostnom pomere 2:1 a do 1 l vody sa pridala zmes týchto kyselín (cca 2 kvapky) tak, aby výsledné pH bolo $3,2 \pm 0,05$. Matrice použité na výluh sa zvážili a umiestnili sa do vzorkovnice. Pomer L/S bol 10/1 a výluh prebiehal otáčaním nádoby spôsobom „hlava – päta“ rýchlosťou 10 otáčok za minútu. Doba výluhu bola 18 ± 2 h pri laboratórnej teplote.

3.5 Použité inštrumentálne metódy

Na analýzu vstupných surovín boli použité metódy XRD a XRF, ktoré nám určili prvkové zloženie vstupných materiálov (trosky a popolčeka) a ich kryštalickú štruktúru. Metóda ICP-OES bola použitá na stanovenie koncentrácie kovov vo výluhoch z matric a SEM analýza na analýzu mikroštruktúry použitých matric.

3.5.1 XRF

Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF) je metóda, ktorá sa používa na prvkovú analýzu, pričom je schopná stanoviť prvky kvantitatívne aj kvalitatívne. Táto metóda je rýchla, presná a nedeštruktívna. Zvyčajne vyžaduje minimálnu prípravu vzorku. Röntgenka emituje primárne röntgenové žiarenie, ktoré dopadne na atómy vzorku a dôjde k vyrazeniu elektrónov z vnútornej hladiny. Atóm sa stabilizuje prechodom elektrónu z vyššej energetickej hladiny na vzniknutú vakanciu pričom sa uvoľní žiarenie vo forme fotónu. Toto sekundárne žiarenie je charakteristické pre každý prvok, pretože energetický rozdiel medzi dvoma špecifickými orbitálmi je vždy rovnaký. Rozlišujú sa dva typy spektrometrov. Energicky disperzné spektrometre rozpoznávajú jednotlivé prvky na základe energie z vyžrázaných fotónov. Vlnovo disperzné spektrometre identifikujú prvky na základe vlnových dĺžok. Vo všeobecnosti sa dá povedať, že prvky s vysokým atómovým číslom sa jednoduchšie stanovujú než ľahké prvky [43].

Analýza bola prevedená na prístroji EX-6600 od firmy Xenometrics. Vzorky boli zmerané v práškovej podobe pre zistenie kvalitatívnej analýzy a následne bola prevedená semikvantitatívna analýza. Všetky merania prebiehali vo vákuu pri urýchľovacom napätí 30 kV, emisnom prúde 600 μ A, rozsahu 40 keV, po dobu 300 s.

3.5.2 XRD

Röntgenová difrakčná analýza (XRD) sa používa predovšetkým na identifikáciu kryštalických fázy materiálu. Analyzovaný materiál musí byť jemne pomletý a zhomogenizovaný. Každá kryštalická látka má jedinečný difraktogram, podľa ktorého sme schopní ju identifikovať. Metóda je založená na interakcii röntgenového žiarenia s elektrónmi atómu pri pružnom (bezfotónovom) rozptyle. Vďaka pravidelnému usporiadaniu atómov v kryštalickej fáze, dochádza po rozptylu a následnej interferencii röntgenového žiarenia k vzniku difrakčných maxím. Poloha, intenzita a tvar difrakčných maxím závisí na druhu atómu a ich usporiadaniu v 3D štruktúre. Celý tento dej sa riadi Braggovým zákonom

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (7)$$

kde d je medzirovinná vzdialenosť, θ je uhol dopadu röntgenového zväzku, n odpovedá difrakčnému rádu (celé číslo) a λ je vlnová dĺžka röntgenového žiarenia vychádzajúceho z röntgenky [44].

V tejto práci boli XRD analýzy prevedené na prístroji Empyrean od firmy Panalytical. Meranie prebiehalo za nasledujúcich podmienok: materiál anódy – Cu; K-Alpha1 [Å] 1,5406; K-Alpha2 [Å] 1,5444; skenovací osa – Gonio; rozsah skenu [$^{\circ}2\theta$] 4,999 – 90,005; veľkosť kroku [$^{\circ}2\theta$] – 0,01313; čas skenu jedného kroku [s] – 95,880.

3.5.3 ICP-OES

Emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) slúži k stanoveniu obsahu stopových koncentrácií prvkov v analyzovanom vzorku. Táto technika umožňuje analyzovať takmer všetky prvky periodickej tabuľky, ktoré je možno previesť do roztoku.

Princíp tejto metódy spočíva v zahmlení vzorku na aerosól, ktorý je ďalej prúdom argónu vedený do horáku. V horáku je za pomoci striedavého vysokofrekvenčného magnetického poľa udržiavaná argónová plazma. Pôsobením vysokej teploty plazmového výboja dochádza k odpareniu rozpúšťadla, atomizácii a následnej excitácii elektrónov do vyšších energetických

hladín. Z nestabilného excitovaného stavu prechádzajú vybudené elektróny späť na nižšie energetické hladiny, pričom emitujú žiarenie o presne definovanej vlnovej dĺžke. Emitované žiarenie prechádza cez monochromátor, ktorý ho rozdeľuje podľa vlnových dĺžok a ďalej prechádza na detektor, ktorý prevedie intenzitu dopadajúceho žiarenia na elektrický signál [45].

Tab. 2: Parametre použitého prístroja

Parameter	Hodnota
Príkon RF generátoru	1350 W
Plyn	Argón
Prietok plazmového plynu	13 l.min ⁻¹
Prietok pomocného plynu	0,1 l.min ⁻¹
Prietok zhmlovacieho plynu	0,85 l.min ⁻¹
Pozorovanie plazmy	Radiálne
zhmlovač	Typ Meinhard
Tlak na zhmlovači	3 barr

3.5.4 SEM

Rastrovacia (skenovacia) elektrónová mikroskopia (SEM) je metóda, ktorá sa používa na analýzu mikroštruktúrnych charakteristík pevných látok. Výsledný obraz vzorku je vytvorený pomocou zväzku vysoko nabitých elektrónov, ktoré prechádzajú po povrchu vzorku (rastrujú/riadkujú ho) a tým dochádza k interakcii. Pri interakcii primárneho zväzku elektrónov so vzorkou nastáva vznik elastických a neelastických kolízií. Medzi elastické kolízie patrí vznik spätne odrazených elektrónov. Pri neelastických kolíziách sa odovzdáva energia primárnych elektrónov atómom vzorku, pričom sa uvoľnia sekundárne elektróny, charakteristické röntgenové žiarenie a Augerové elektróny. Ako zväzok putuje po povrchu, mení sa podľa charakteru povrchu úroveň signálu v detektore, a tým sa vytvára finálny obraz.

Najčastejším zdrojom primárnych elektrónov je rozžeravené volfrámové vlákno. Elektróny sú urýchľované smerom k vzorku urýchľovacím napätím v rozsahu 0 – 30 kV. Rozlišovacia schopnosť závisí na priemere zaostreného primárneho zväzku elektrónov. Preparát by mal byť stabilný vo vákuu a pri ožiarení zväzkom elektrónov. Nemalo by dochádzať k jeho nabíjaniu a mal by byť suchý. Aby sa zvýšila povrchová vodivosť, zvykne sa preparát pokryť tenkou vrstvou kovu (Au, Pt, Pt + Pd) [46].

Analýza bola prevedená na prístroji ZEISS EVO LS 10 s EDS detektorom. Urýchľovacie napätie bolo 15 kV.

3.6 Analýza vstupných surovín

Použité práškové vstupné suroviny na prípravu alkalicky aktivovaných materiálov boli zanalyzované pomocou metódy XRD, XRF a SEM. Z röntgenogramu (Obr. 4) je zrejmé, že väčšina granulovanej vysokopecnej trosky je tvorená amorfnou fázou a preto sa dá predpokladať jej vysoká latentná hydraulická. Hlavnou kryštalickou fázou vo vysokopecnej troske je kalcit, merwinít a akermanit. Pomocou XRF analýzy (Tab. 4) sme zistili, že použitá vysokopecná troska je bohatá na oxid vápenatý, ktorý tvorí viac ako polovicu jej hmotnosti.

Druhým najrozšírenejším oxidom je SiO_2 a v menšom hmotnostnom zastúpení je prítomný aj Al_2O_3 .

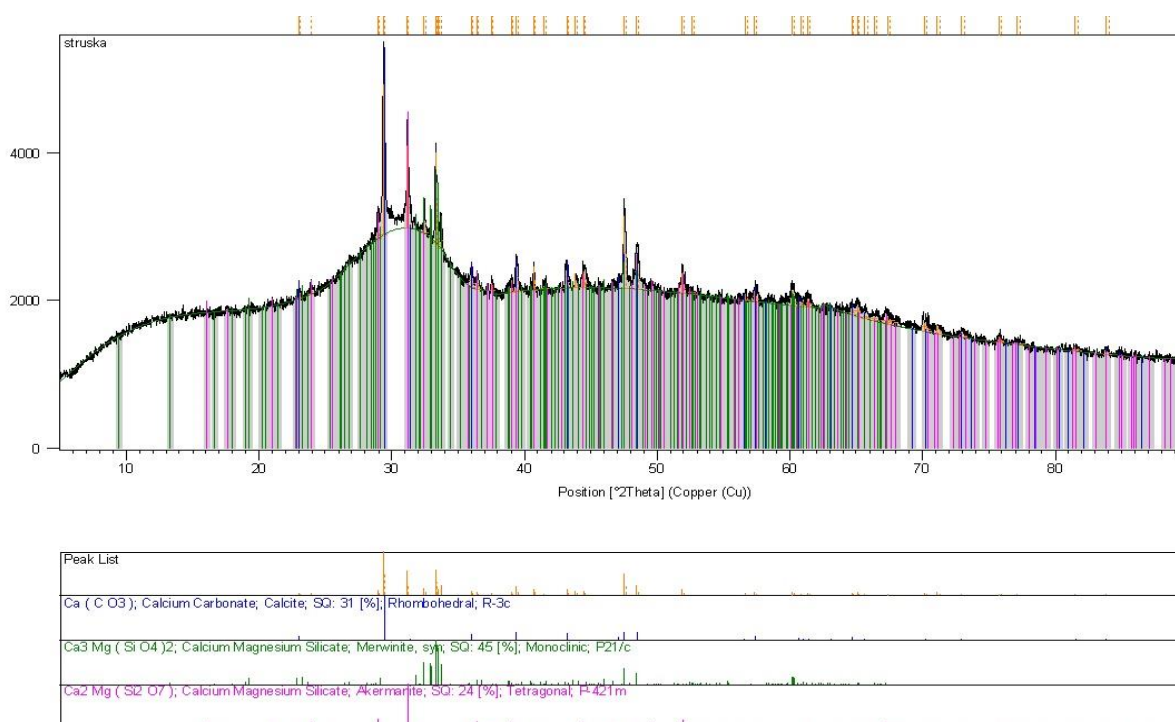
Tab. 3: Zastúpenie oxidov vo vysokoteplotnom popolčeku Počerady

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	SO_3	ZrO_2	SrO	MnO
hm. %	58,110	16,972	14,021	4,225	2,790	2,727	0,745	0,165	0,160	0,085

Tab. 4: Zastúpenie oxidov vo vysokopecnej troske Štramberk

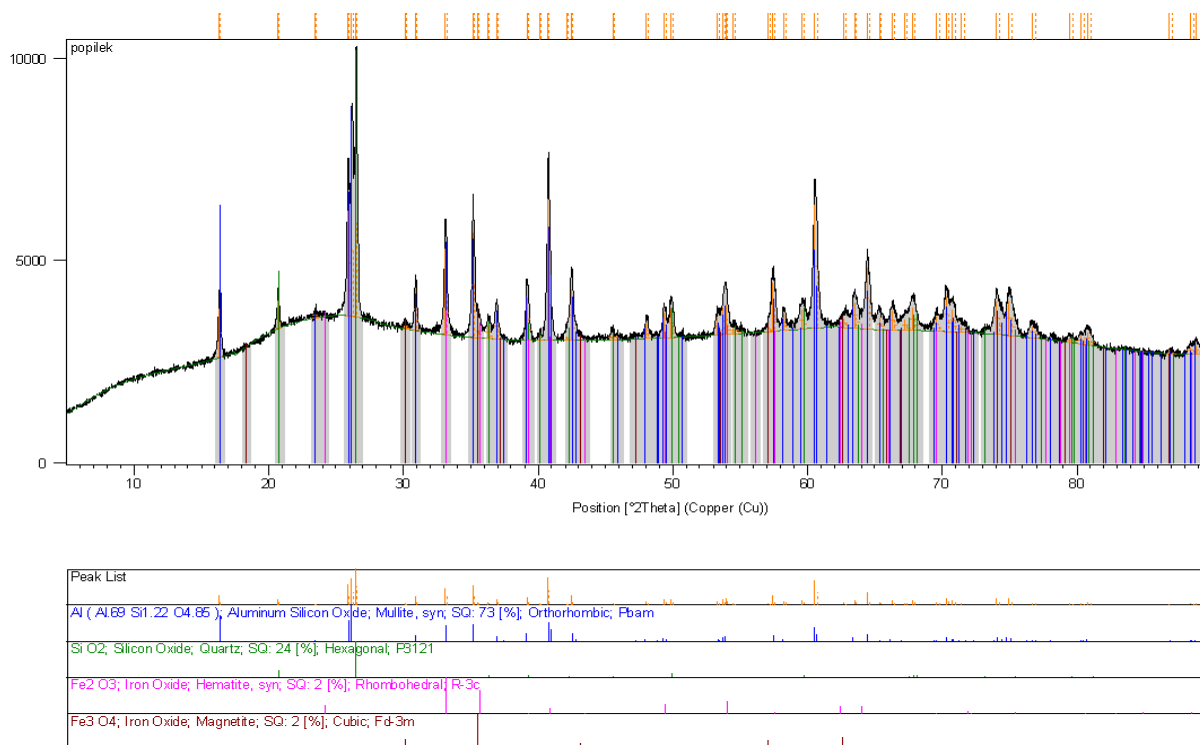
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	MgO	MnO	Fe_2O_3	K_2O	SrO
hm. %	57,551	31,254	4,184	2,101	1,799	1,539	0,889	0,494	0,188

U vysokopecného popolčeku (Obr. 5) je hlavnou kryštalickou fázou mullit. Ďalej sa tu



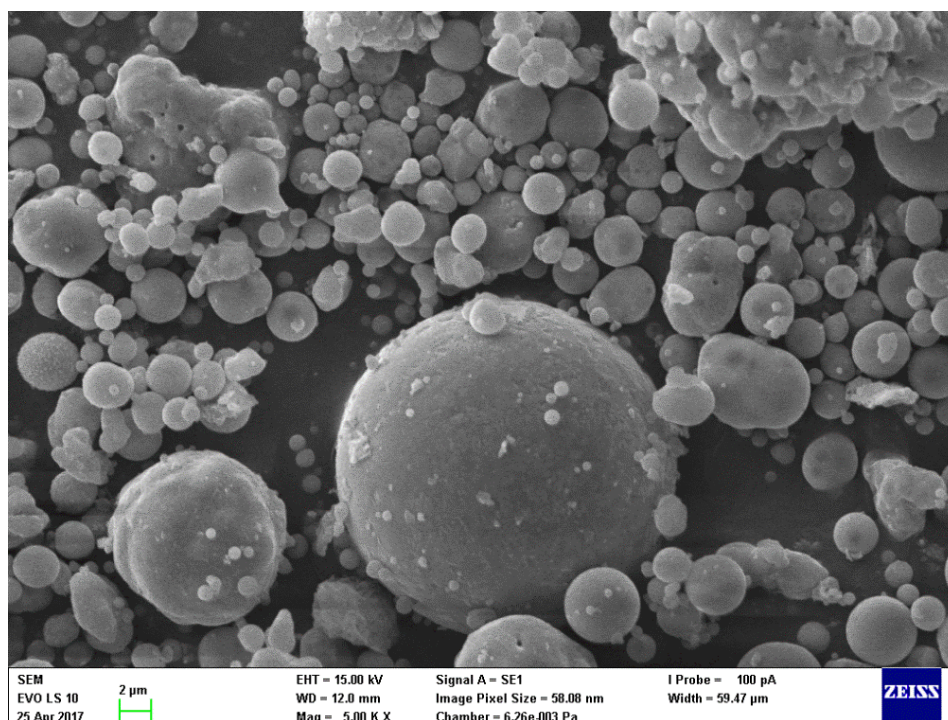
Obr. 4: Röntgenogram vysokopecnej trosky Štramberk

nachádza kremeň a v menšom množstve oxidy železa (hematit a magnetit). Vysokoteplotný popolček má taktiež prevažne amorfny charakter. Percentuálne zastúpenie oxidov (Tab. 3) je rozdielne než vo vysokopecnej troske. Väčšinové hmotnostné zastúpenie vo vysokoteplotnom popolčeku Počerady majú oxidy kremičitý, hlinitý a železitý. Oxid vápenatý tvorí iba 2,79 hm. % vysokoteplotného popolčka.



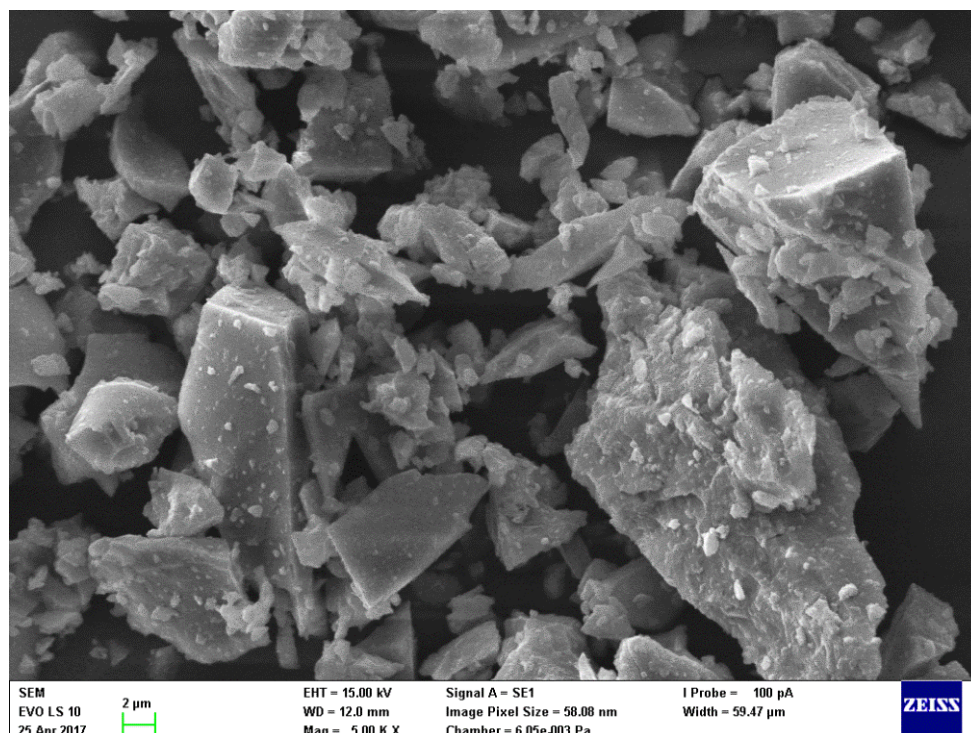
Obr. 5: Röntgenogram vysokoteplotného popolčeka Počerady

Pomocou SEM bola prevedená analýza morfológie vysokoteplotného popolčeka Počerady a vysokopečnej trosky Štramberg. Na Obr. 6 sa dá rozpoznať, že popolček Počerady sa skladá väčšinou z typických guľovitých častíc (cenosfér) s rôznym priemerom. Tieto častice môžu byť duté alebo vyplnené menšími časticami.



Obr. 6: Morfológia vysokoteplotného popolčeka Počerady

Vysokopecná troska Štramberk (Obr. 7) je tvorená nepravidelnými pozdĺžnymi zrnami s ostrými hranami o rôznej veľkosti.



Obr. 7: Morfológia vysokopecnej trosky Štramberk

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

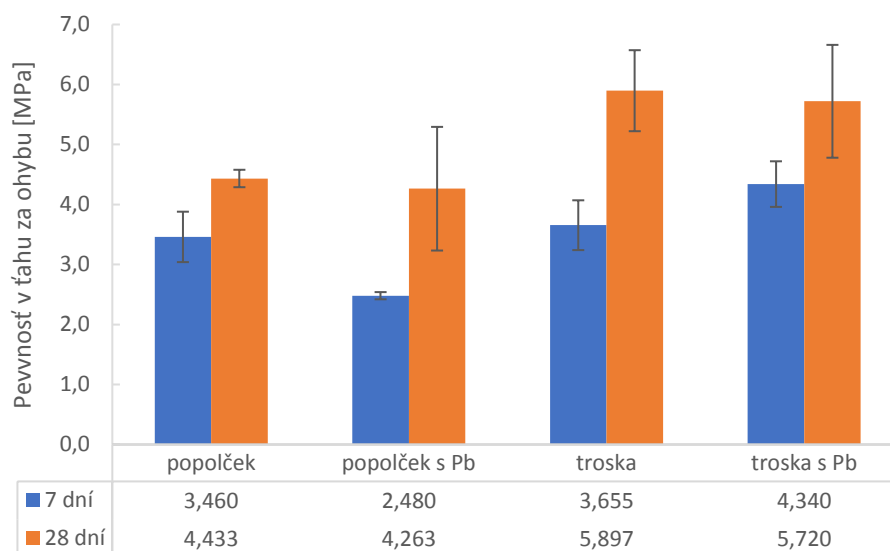
4.1 Mechanické vlastnosti pripravených alkalicky aktivovaných materiálov

Všetky matrice na pevnostné skúšky boli pripravené rovnakým postupom vid' 3.2. Pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku boli merané po 7 a 28 dňoch zrania. Výsledné hodnoty pevností v ťahu za ohybu boli počítané z 2 – 3 meraní a hodnoty pevností v tlaku zo 4 – 6 meraní.

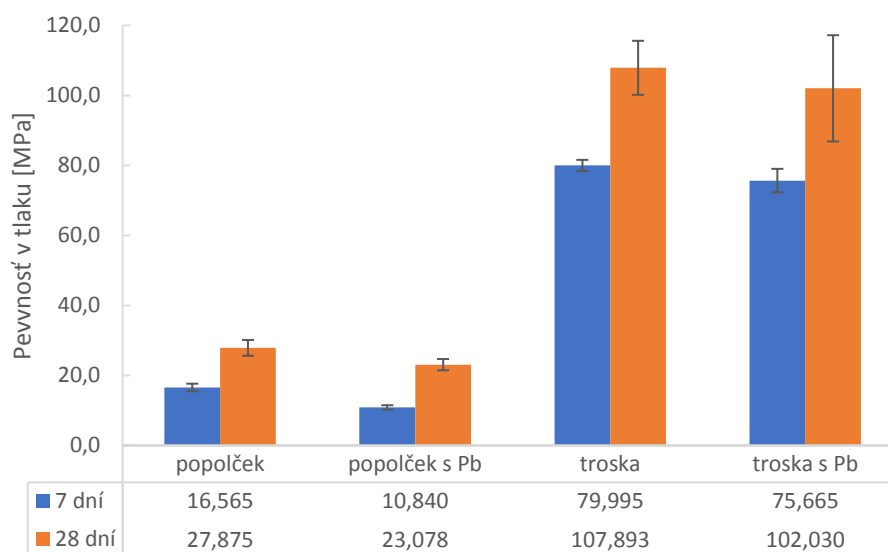
Z Obr. 8 môžeme pozorovať, že pevnosť v ťahu za ohybu po 7 dňoch zrania je u alkalicky aktivovaného popolčeka a trosky približne rovnaká (3,460 MPa a 3,655 MPa). U oboch materiálov sa zväčšuje hodnota pevnosti v ťahu za ohybu po 28 dňoch, pričom u materiálu z trosky je badať výraznejšie zväčšenie pevnosti. Pevnosť v ťahu za ohybu po 28 dňoch u matrice z vysokopecnej trosky dosahuje hodnoty 5,897 MPa a u matrice z vysokoteplotného popolčeka 4,433 MPa.

Pri hodnotách pevnosti v tlaku je vidieť zreteľnejšie pevnostné rozdiely medzi spojivami z trosky a popolčeka (Obr. 9). Pevnosť tlaku po 7 dňoch u matric z trosky je 79,995 MPa, u matric z popolčeka 16,565 MPa. Po 28 dňoch zrania je badať nárast pevností. Alkalicky aktivovaný materiál z popolčeka dosahuje hodnotu pevnosti v tlaku 27,875 MPa a materiál z trosky 107,893 MPa. Je zrejmé, že alkalicky aktivovaná troska poskytuje niekoľkonásobne väčšie hodnoty pevností v tlaku než spojivo z vysokoteplotného popolčeka.

Na výsledné pevnosti majú určitý vplyv vznikajúce hydratačné produkty, ktoré sú ovplyvnené chemickým zložením surovín. Obsah CaO (Tab. 3) vo vysokoteplotnom popolčeku Počerady je nízky, takže reakcia vyžaduje vyššiu teplotu vytvrdzovania pre dosiahnutie lepších pevností. Z grafov môžeme ďalej predpokladať, že proces tvrdnutia AAM je dlhodobý a dotváranie finálnych štruktúr môže trvať aj niekoľko rokov.



Obr. 8 Pevnosť v ťahu za ohybu po 7 a 28 dňoch



Obr. 9 Pevnosť v tlaku po 7 a 28 dňoch

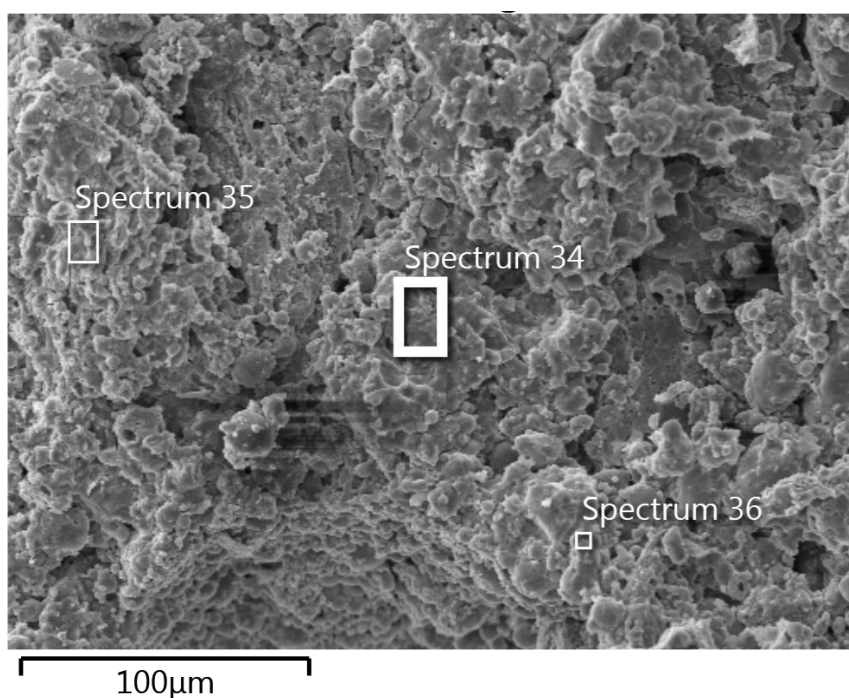
Na Obr. 8 a Obr. 9 je zobrazený vplyv prídavku 1 hm. % Pb vo forme $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ k celkovej hmotnosti trosky/popolčeka. Pokles pevnosti sa prejavil najmä u matric z popolčeka. Pevnosť v tlaku po 7 dňoch poklesla z 16,565 MPa na 10,840 MPa, čo predstavuje zníženie o 34,6 %. Po 28 dňoch je pokles pevnosti v tlaku u matric z popolčeka 17,2 % (z 27,875 MPa na 23,078 MPa). Z týchto výsledkov môžeme usúdiť, že prídavok 1 % Pb spomaľuje tvrdnutie alkalicky aktivovaného popolčeka, pričom s časom sa rozdiel znižuje a pevnosť postupne narastá.

Alkalicky aktivovaná troska dosahuje výborných pevností i s prídavkom olova. Hodnota pevnosti v tlaku po 7 dňoch klesla po prídavku olova z 79,995 MPa na 75,665 MPa, čo predstavuje pokles 5,41 %. Po 28 dňoch sa znížila pevnosť v tlaku z hodnoty 107,893 MPa na 102,030 MPa, teda v porovnaní iba o 5,43 %.

U alkalicky aktivovanej trosky je pokles pevností nepatrný, pričom u alkalicky aktivovaného popolčeka je o niečo výraznejší. Podobné výsledky vplyvu Pb na mechanické vlastnosti dosiahol aj J. Deja pri vysokopecnej troske aktivovanej vodným sklom [37]. Z jeho výsledkov vyplýva, že prídavok 1 hm. % Pb mierne zníži mechanickú pevnosť materiálu. Taktiež zo štúdie Zhang a kol. vyplýva mierne zníženie pevnosti alkalicky aktivovaného popolčeka s prídavkom olova [47].

4.2 SEM analýza popolčekových matric

Mikroštruktúra jednotlivých matric s prídavkom olova po 28 dňoch zrania bola zobrazená pomocou SEM analýzy. Ďalej bola vo vybraných miestach matrice prevedená prvková analýza. Na Obr.10 je možno vidieť, že spojivová fáza je už dostatočne vyvinutá avšak miestami sú tu ešte viditeľné dostatočne nezreagované sférické častice popolčeka.



Obr. 10: Snímka popolčekovej matrice s prídavkom Pb

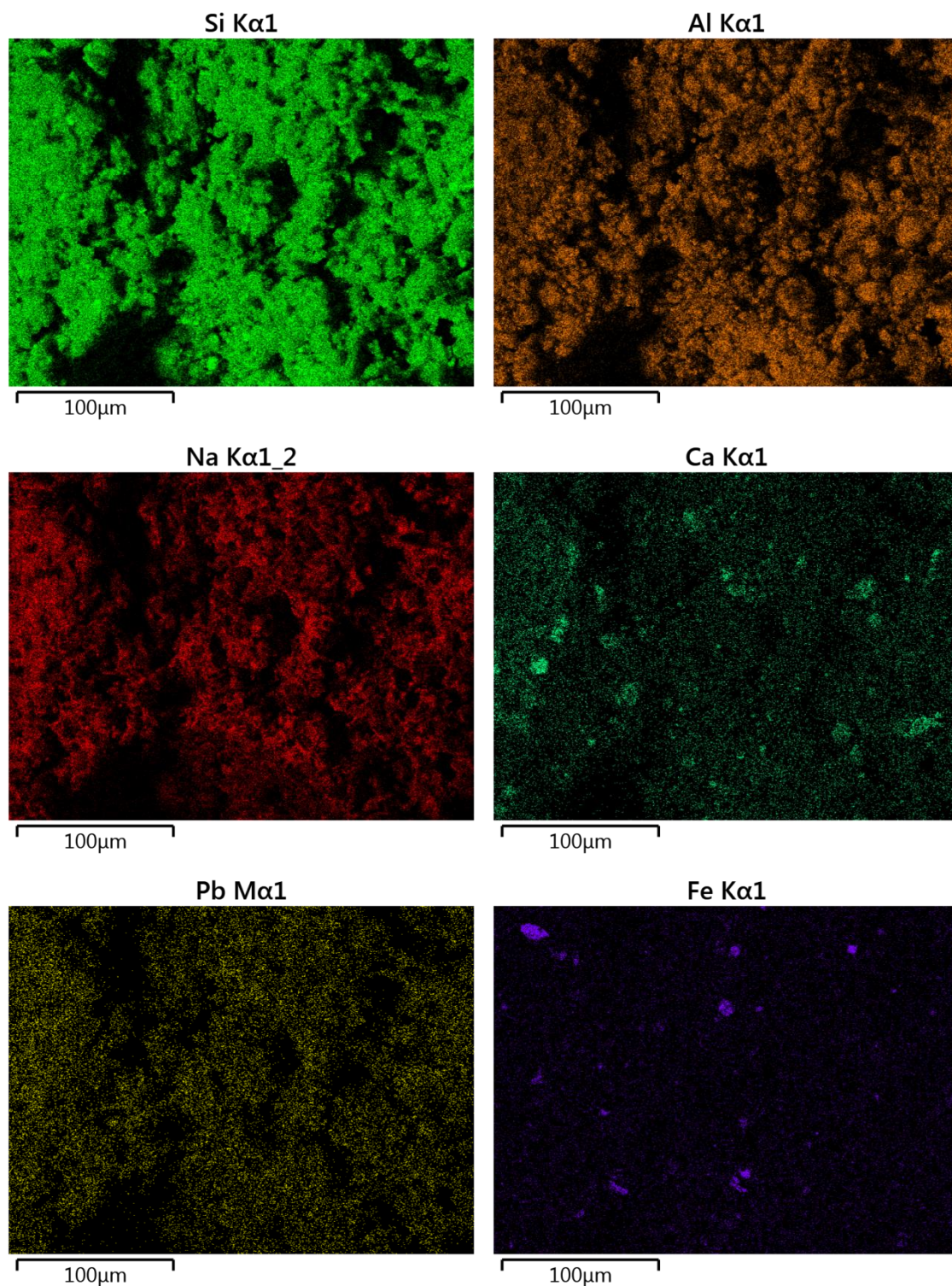
V mieste „Spectrum 34“ bola prevedená EDS analýza (Tab. 5). V tomto mieste je vysoký obsah kyslíka a kremíka. Ďalej sú tu s pomerne vysokým zastúpením prvky hliník a sodík. Práve z týchto prvkov je tvorený hlavný hydratačný produkt alkalicky aktivovaného popolčeka – N-A-S-H gél bohatý na Si. Pomer Si/Al dosahuje v tomto mieste hodnotu 2,46. Určitá časť kremíka a hliníka sa môže vyskytovať taktiež aj v kryštalických fázach – kremeň a mullit. Značne vysoký obsah uhlíka sa dá pripísať pravdepodobnej karbonizácii matrice. Obsah olova vo vybranom mieste dosahoval 0,24 atóm. %.

Tab. 5: EDS analýza miesta „Spectrum 34“

Prvok	Energetická hladina	Hmotnostné %	Atómové %
C	K séria	6.77	11.07
O	K séria	47.13	57.83
Na	K séria	7.34	6.27
Mg	K séria	0.25	0.20
Al	K séria	9.10	6.62
Si	K séria	23.30	16.29
K	K séria	0.97	0.49
Ca	K séria	0.45	0.22
Ti	K séria	0.59	0.24
Fe	K séria	1.55	0.54
Pb	M séria	2.56	0.24
Celkovo:		100.00	100.00

Mapovanie snímku ukazuje (Obr. 11), že olovo je rovnomerne rozložené v matrici, čo je pravdepodobne spôsobené tým, že bolo pridávané vo forme veľmi rozpustnej soli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

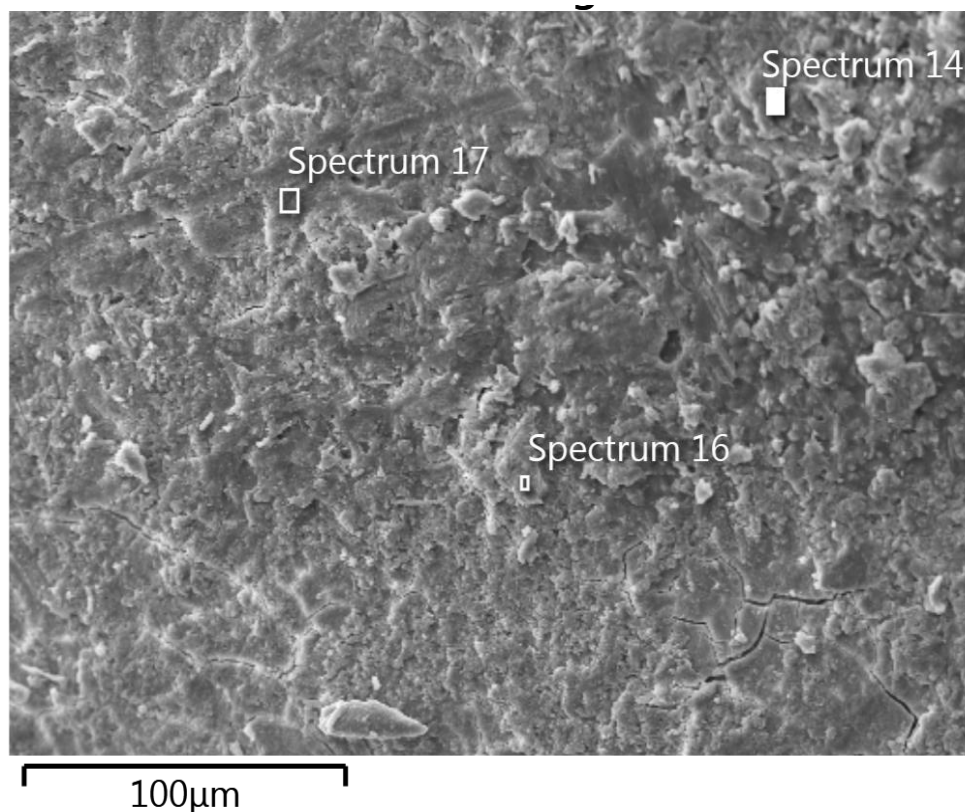
Zo štúdií bolo zistené, že olovo sa môže v AA popolčeku viazať ako vysoko nerozpustný Pb_3SiO_5 , avšak v našej práci nebola táto zlúčenina jednoznačne potvrdená [40] [48]. Rozloženie železa, ktoré bolo prítomné v neaktivovanom popolčeku vo forme svojich oxidov už nie je také rovnomerné. Železo je kumulované väčšinou na povrchu guľovitých častíc popolčeka a najskôr sa tu vyskytuje nezreagované vo forme svojich oxidov (hematit a magnetit).



Obr. 11: Mapovanie snímku popolčekovej matrice

4.3 SEM analýza troskových matric

Mikroštruktúra matrice z vysokopecnej trosky s prídavkom olova (1 hm. %) je zobrazená na Obr. 12. Chemické zloženie bolo stanovené po 28 dňoch zrania pomocou EDS analýzy vo vybraných miestach. Spojivová fáza matrice je dostatočne vyvinutá. V pravom dolnom rohu na Obr. 12 sú viditeľné mikrotrhliny, ktoré môžu byť spôsobené buď prípravou vzorku na SEM analýzu alebo vysúšaním matrice v procese tvrdnutia, čo je častý jav pri AA troske [49].



Obr. 12: Snímka matrice z vysokopecnej trosky s prídavkom Pb (1 hm.%)

Tab. 6: EDS analýza („Spectrum 16“)

Prvok	Energetická hladina	Hmotnostné %	Atómové %
C	K séria	30.10	45.61
O	K séria	33.70	38.34
Na	K séria	8.59	6.80
Mg	K séria	0.09	0.07
Al	K séria	0.46	0.31
Si	K séria	5.77	3.74
S	K séria	0.71	0.40
Cl	K séria	0.22	0.11
K	K séria	0.12	0.05
Ca	K séria	7.59	3.45
Pb	M séria	12.64	1.11
Celkovo:		100.00	100.00

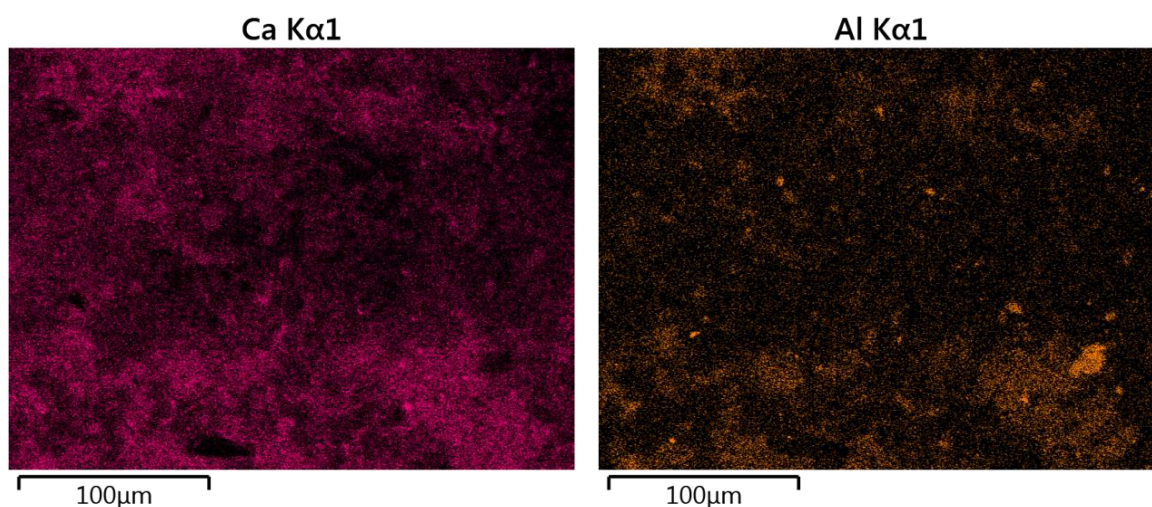
Bod „Spectrum 16“ bolo vybratý ako oblasť so zastúpením olova v matrici. Prvkové zloženie bolo zistené pomocou EDS analýzy (Tab. 6). Najviac obsiahnuté prvky v tejto oblasti boli kyslík a uhlík. Významný podiel mali aj prvky vápnik a kremík. Tieto prvky tvoria hlavný hydratačný produkt: C-A-S-H gél. Pomer Ca/Si je 0,92. Prítomnosť uhlíku sa dá zdôvodniť pravdepodobnou karbonizáciou matrice. Obsah olova bol v tomto mieste 1,11 atóm. %. Povrch matrice bol pokrytý výkvetmi, ktoré vznikli zreagovaním Na a Ca so vzdušným CO₂.

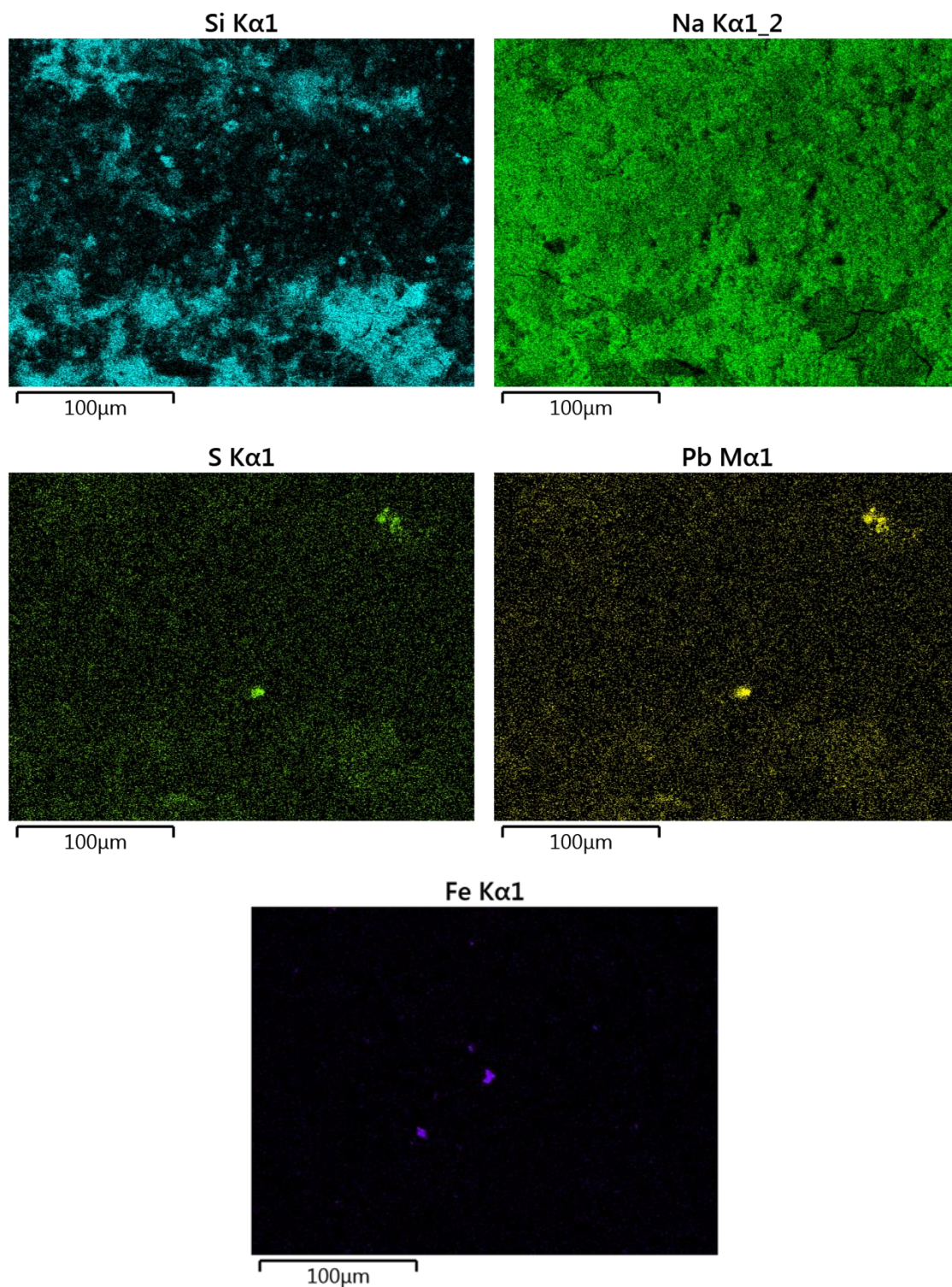
Bod „Spectrum 17“ (Tab. 7) predstavuje oblasť bez výskytu Pb. Hlavnými prvkami sú tu kyslík, uhlík, vápnik a sodík. Hliník sa v tomto mieste takmer nevyskytuje (0,06 atóm. %), takže sa zrejme jedná o miesto s výskytom C-S-H gélu, avšak pomer Ca/Si je relatívne vysoký.

Tab. 7: EDS analýza („Spectrum 17“)

Prvok	Energetická hladina	Hmotnostné %	Atómové %
C	K séria	39.10	49.76
O	K séria	39.65	37.89
Na	K séria	14.42	9.59
Al	K séria	0.10	0.06
Si	K séria	0.77	0.42
Cl	K séria	0.19	0.08
Ca	K séria	5.77	2.20
Celkovo:		100.00	100.00

Z mapovania snímku (Obr. 13) sa dá vypožorovať, že olovo je v matrici z trosky väčšinou rozmiestnené rovnomerne, avšak sú tu prítomné aj miesta s vyššou kumuláciou. Práve v tých miestach je kumulovaná aj síra, takže sa domnievam, že olovo so sírou zreagovalo za vzniku sulfidu alebo síranu. Železo prítomné vo vysokopecnej troske ostalo nezreagované vo forme svojich oxidov a je kumulované v zrnách trosky.





Obr. 13: Mapovanie snímku troskovej matrice

4.4 Vylúhovacie charakteristiky

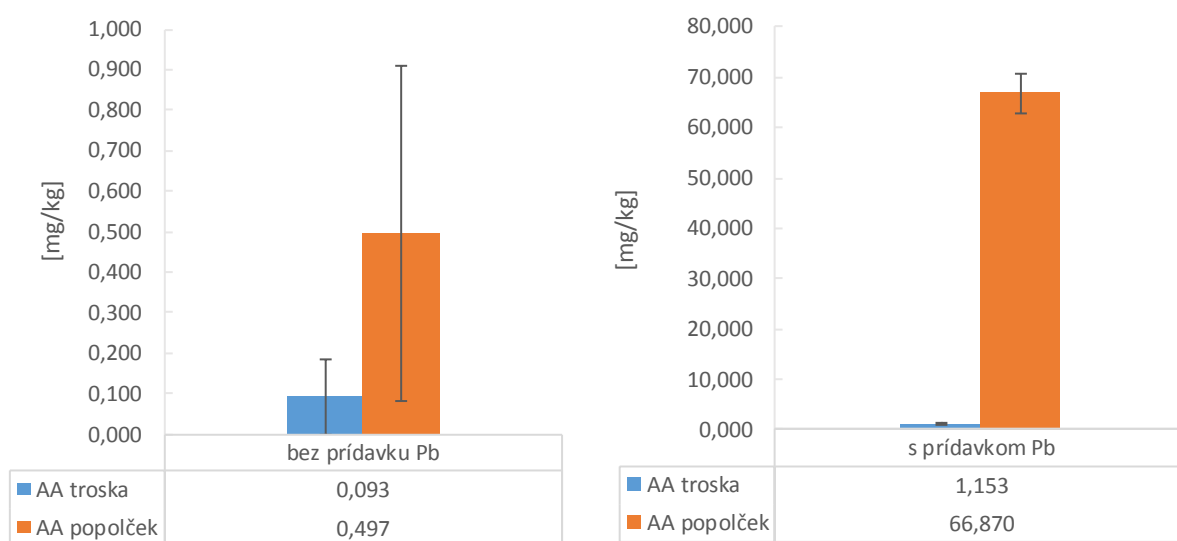
4.4.1 ČSN EN 12457-4

Postup vylúhovacej skúšky je popísaný v kapitole 3.4.1, pričom od štandardného postupu sa líši tým, že sme matrice neupravili na veľkosť menšiu než 10 mm ale použili sme telesá

o veľkosti 20×20×100 mm. Koncentrácia olova vo výluhoch (mg/kg) sa počítala ako priemer z troch nameraných hodnôt.

Najprv sa previedol vylúhovací test pre matrice z popolčeka a trosky bez prídavku olova. Pomocou ICP-OES sa stanovil obsah olova v jednotlivých výluhoch. Obsah olova vo výluhoch z alkalicky aktivovanej trosky bol 0,093 mg/kg a vo výluhoch z alkalicky aktivovaného popolčeka 0,497 mg/kg.

Na Obr. 14 môžeme pozorovať, že z matric s prídavkom 1 hm% Pb vo forme $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sa z matrice z trosky vylúhovalo 1,153 mg/kg hmotnosti vzorku. Koncentrácia vylúhovaného olova z matric z popolčeka bola až 66,870 mg/kg hmotnosti vzorku.

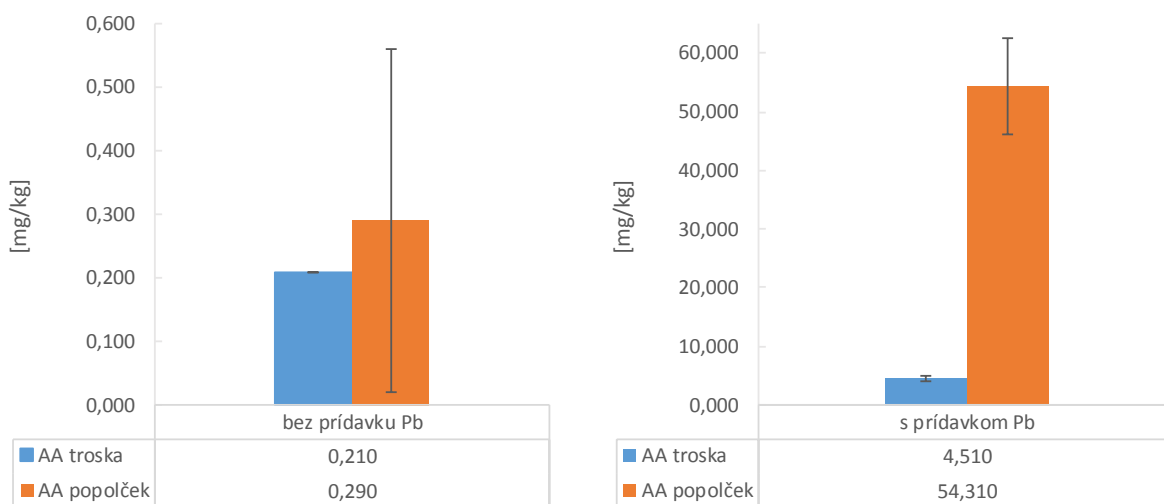


Obr. 14: Vylúhovanie olova z matric použitím testu ČSN EN 12457-4

4.4.2 HJ/T299-2007

Postup vylúhovacej metódy je popísaný v kapitole 3.4.3. Na vylúhovaciu skúšku sa použili telesá o rozmeroch 20×20×100 mm. V prvej sérii bola zmeraná koncentrácia Pb v matriciach bez prídavku olova. Po ukončení 18 hodinového výluhu sa z alkalicky aktivovanej trosky uvoľnilo 0,210 mg/kg olova k hmotnosti vzorku a z alkalicky aktivovaného popolčeka 0,290 mg/kg olova k hmotnosti vzorku (Obr. 15).

V druhej sérii s prídavkom 1 hm. % olova dokázala alkalicky aktivovaná troska opäť lepšie imobilizovať olovo vo svojej štruktúre než popolčekové spojivo. Matrica z trosky uvoľnila 4,510 mg/kg a z popolčeka 54,310 mg/kg olova k hmotnosti vzorku.



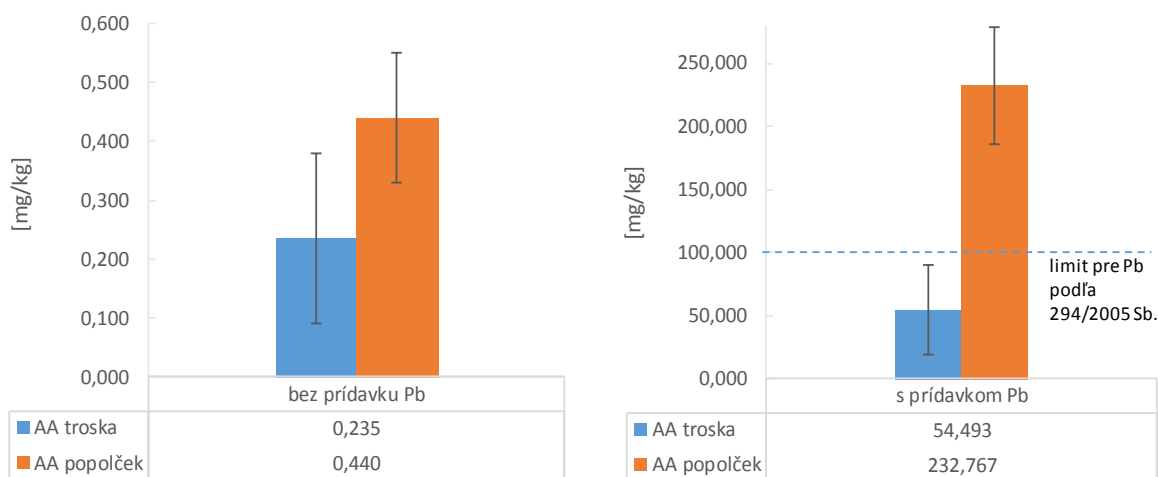
Obr. 15: Koncentrácia vylúhovaného olova podľa testu HJ/T299-2007

4.4.3 TCLP

Postup vylúhovacej skúšky TCLP je opísaný v kapitole 3.4.2. Aj na tento výluh boli použité matrice bez zmeny veľkosti, pričom ako vylúhovacie činidlo bola použitá zriedená ľadová kyselina octová na hodnotu pH = 2,88.

V sérii vzoriek bez prídavku olova (Obr. 16) sa z matrice z trosky po ukončení výluhu stanovil obsah olova na 0,235 mg/kg vzorku. Z matric z popolčeka sa uvoľnilo olovo v koncentrácii 0,440 mg/kg.

Po prídavku 1 hm. % olova sa uvoľnilo z alkalicky aktivovanej trosky do výluhu 54,493 mg/kg. Z alkalicky aktivovaného popolčeka sa uvoľnilo až 232,767 mg/kg, čo je viac ako je maximálne povolený obsah olova v odpade podľa vyhlášky 294/2005 Sb .



Obr. 16: Koncentrácia vylúhovaného olova podľa skúšky TCLP

4.4.4 Porovnanie použitých vylúhovacích testov a vplyv pH výluhu

Z výsledkov vylúhovacích testov vyplýva, že najlepšie sa darilo imobilizovať olovo matriciam z vysokopecnej trosky. Matrice z vysokopecnej trosky dosahovali niekoľkokrát vyššiu pevnosť v tlaku než matrice z popolčeka a pri dopovaní matrice olovom sa znížila ich pevnosť v tlaku zhruba len o 5 %. Pri spôsobe vylúhovania hlava-päta sa matrice z popolčeka

odierali o steny plastovej nádoby, pričom sa uvoľňovali malé kúsky spojiva, avšak matrice z trosky boli voči tomuto odieraniu odolnejšie.

Všetky typy vylúhovacích testov v podstate prebiehali za rovnakých podmienok, líšila sa len doba výluhu a použité vylúhovacie činidlo. Pomer L/S bol u všetkých metódach zachovaný na 10/1. Najkyslejšie vylúhovacie činidlo bolo použité v metóde TCLP a zrejme práve aj preto bola táto metóda najefektívnejšia vo vylúhovaní olova z matrice.

Pri vylúhovaní z matric bez prídavku olova bola hodnota koncentrácie kovu vo všetkých testoch relatívne podobná avšak AA popolčkové matrice dosahovali mierne vyššie hodnoty olova vo výluhu viď Tab. 8.

Tab. 8: Obsah olova vo výluhu [mg/kg] pri použití rôznych vylúhovacích testov

	ČSN EN 12457-4	HJ/T299-2007	TCLP
AA troska bez prídavku Pb	0,093	0,210	0,235
AA troska s prídavkom 1 hm. % Pb	1,153	4,510	54,493
AA popolček bez prídavku Pb	0,497	0,290	0,440
AA popolček s prídavkom 1 hm. % Pb	66,870	54,310	232,767

Pri dopovaní matric 1 hm. % Pb sa prejavili rozdiely v hodnotách uvoľneného Pb pri použití rozdielnych vylúhovacích testov. Pri matriciach z AA trosky platí trend, že čím nižšia je hodnota pH vylúhovacieho činidla, tým viac olova sa uvoľní do výluhu. Pri použití skúšky TCLP sa uvoľnilo jednoznačne najviac olova: 47-krát viac oproti skúške ČSN EN 12457 a 12-krát viac oproti skúške HJ-T299.

Matrice z vysokoteplotného popolčeka dopované 1 hm. % Pb mali menšiu schopnosť stabilizovať olovo vo svojej štruktúre a dosahovali niekoľkonásobne väčšie hodnoty koncentrácií olova vo výluhoch. Opäť ako najúčinnnejšia vylúhovacia skúška sa javila metóda TCLP, ktorá uvoľnila približne 3,5-krát viac olova než ČSN EN 12457 a 4,3-krát viac než HJ/T299.

Naše výsledky ukazujú, že zriedená kyselina octová (pH = 2,88) sa javí ako najagresívnejšie vylúhovacie činidlo. Toto tvrdenie je čiastočne potvrdené pomocou štúdie od Shi a kol., kde bola porovnávaná odolnosť AAM voči koróznym prostrediam. Matrica z AA trosky uložená v roztoku kyseliny octovej (pH = 3) po 60 dňoch bola skorodovaná do hĺbky 5 mm. Po 580 dňoch uloženia matrice z AA trosky v roztoku kyseliny dusičnej (pH = 3) bola spozorovaná korózia do hĺbky 1,3 mm [50].

Stabilizácia olova v matrici pravdepodobne prebieha zároveň fyzikálne aj chemicky. Fyzikálne zapuzdrenie potvrdzuje fakt, že matrice s vyššími mechanickými pevnosťami a s menšími pórmami dosahujú nižšie hodnoty kovu vo výluhu.

Pri dopovaní matrice z trosky olovom nastalo pravdepodobne zreagovanie olova so sírou prítomnou vo vysokopecnej troske. Došlo zrejme k vytvoreniu zrazeniny, čo naznačuje aj mapovanie olova pomocou SEM analýzy. Táto zlúčenina olova a síry je zrejme málo rozpustná v demineralizovanej vode a v okyslenej demineralizovanej vode pomocou zmesi kyselín H₂SO₄ a HNO₃. Rozpustnosť zlúčeniny v zriedenej ľadovej kyseline octovej okrem prítomnosti niekoľkonásobne vyššej koncentrácie olova vo výluhu potvrdzuje aj fakt, že po ukončení výluhu a otvorení vzorkovnice, bolo cítiť charakteristický zápach po skazených vajciach.

Na koncentráciu olova vo výluhu má vplyv aj pH výluhu. Pri vykonaní vylúhovacích skúšok pomocou testov ČSN EN 12457-4 a HJ/T299-2007 sme obdržali relatívne rovnaké hodnoty pH výluhov vid' Tab. 9. Po ukončení skúšky TCLP sme získali výrazne nižšie hodnoty pH.

Tab. 9: Hodnoty pH výluhu po ukončení vylúhovania

	ČSN EN 12457-4	HJ/T 299-2007	TCLP
AA popolček	10,988	10,961	4,699
AA popolček s 1 % Pb	10,996	10,976	4,603
AA troska	11,780	11,756	4,433
AA troska s 1 % Pb	11,880	11,852	4,532

Môžeme z toho usúdiť, že čím je nižšia hodnota pH výluhu, tým viac olova sa uvoľní do výluhu. Olovo, ktoré bolo pridávané v procese alkalickéj aktivácie, muselo vytvárať zlúčeniny, ktoré boli stabilné v alkalickom prostredí, takže je logické, že pri znižovaní pH dochádza k postupnému rozpúšťaniu týchto zlúčenín.

5 ZÁVER

Náplňou tejto bakalárskej práce bolo porovnanie vylúhovateľnosti kovov z alkalicky aktivovanej matrice (vysokoteplotný popolček, vysokopecná troska) pomocou využitia rôznych vylúhovacích testov.

Ako prvé sa previedli mechanické skúšky matric bez prídavku a s prídavkom 1 hm. % Pb. Matrice z trosky dosahovali niekoľkonásobne vyššie hodnoty pevností v tlaku než alkalicky aktivovaný popolček, avšak všetky typy matric dosahovali uspokojivé hodnoty pevností v tlaku aj po prídavku olova. Najviac boli ovplyvnené geopolymérne matrice z popolčeka, ktorým sa pevnosť v tlaku po pridaní olova znížila po 7 dňoch o 34,6 % (z 16,565 MPa na 10,840 MPa) a po 28 dňoch bol pokles pevnosti nižší: o 17,2 % (z 27,875 MPa na 23,078 MPa). Pevnosť v tlaku u matrice z alkalicky aktivovanej trosky bola po prídavku olova ovplyvnená len mierne. Po 7 dňoch zrania klesla z 79,995 MPa na 75,665 MPa, čo predstavuje pokles 5,41 %. Po 28 dňoch sa znížila pevnosť v tlaku z hodnoty 107,893 MPa na 102,030 MPa, teda len o 5,43 %. Dá sa teda predpokladať, že olovo spomaľuje tvrdnutie a tuhnutie matric ale s časom sa rozdiel mechanických pevností medzi dopovanou a referenčnou matricou znižuje.

Rozmiestnenie olova v dopovaných matriciach bolo pozorované pomocou SEM analýzy. Matrice na báze popolčeka obsahovali olovo rovnomerne rozmiestnené vo svojej štruktúre. Ako hlavný hydratačný produkt tu bol potvrdený N-A-S-H gél s vysokým obsahom kremíka. V matriciach z trosky bola časť olova kumulovaná v miestach so sírou, takže zrejme nastal vznik sulfidu alebo síranu. Hydratačným produktom bol C-A-S-H gél s nízkym pomerom Ca/Si s hodnotou blízkou jednej.

Vo vzorkách bez prídavku Pb dosahovalo uvoľnené olovo relatívne podobné hodnoty pri použití rôznych vylúhovacích testov. S prídavkom 1 hm. % Pb sa medzi matricami prejavili jasné rozdiely v schopnosti stabilizovať daný kov vo svojej štruktúre. Ako najagresívnejšie vylúhovacie činidlo sa prejavil roztok ľadovej kyseliny octovej použitý v skúške TCLP. Koncentrácia Pb vo výluhu z AA trosky pri použití testu TCLP dosahovala niekoľko desiatok-násobne vyššie hodnoty než pri zvyšných dvoch testov, avšak treba podotknúť, že pri nich boli hodnoty Pb len v jednotkách mg/kg. Pri AA popolčeku bola koncentrácia Pb pri použití testu TCLP 3-4 krát vyššia ako pri ČSN EN 12457-4 a HJ/T299-2007, ale uvoľnené olovo z týchto dvoch skúšok bolo už v desiatkach mg/kg. Vo výsledku nakoniec jednoznačne najlepšie dokázala stabilizovať Pb vo svojej štruktúre AA troska, a to pri všetkých použitých vylúhovacích testoch. Limit daný českou vyhláškou 294/2005 Sb pre obsah Pb v odpade (100 mg/kg vzorku) nesplnili len matrice z popolčeka pri použití skúšky TCLP.

Jedným z hlavných faktorov, ktorý ovplyvňuje S/S je pH výluhu. Platí trend, že čím nižšia je hodnota pH výluhu, tým väčší problém majú matrice stabilizovať daný kov. Olovo vytvára v procese alkalickéj aktivácie zlúčeniny stabilné za alkalických podmienok, takže pri nižšej hodnote pH výluhu sa to prejaví vyššími koncentraciami uvoľneného olova.

Stabilizácia olova prebiehala pravdepodobne fyzikálne aj chemicky. Fyzikálne zapuzdrenie potvrdzuje fakt, že matrice s menším obsahom pórov a vyššími pevnosťami uvoľnili niekoľkonásobne nižšie koncentrácie olova do výluhu. V alkalicky aktivovanej troske vznikla zlúčenina olova a síry (pravdepodobne sulfid alebo síran), ktorá bola odolná voči vylúhovaciemu činidlu z demineralizovanej vody a z okyslenej demineralizovanej vody

zmesou minerálnych kyselín. Rozklad zlúčeniny nastal až vylúhovaním v zriedenej ľadovej kyseline octovej (skúška TCLP) a bol potvrdený charakteristickým zápachom po skazených vajciach.

Alkalicky aktivované materiály sa zatiaľ zdajú ako ideálna náhrada portlandského cementu v metóde solidifikácie/stabilizácie, pretože dokážu lepšie odolávať korozívnym prostrediam a dajú sa považovať za celkom ekologický materiál, keďže na ich výrobu sú použité sekundárne suroviny. Výsledky tejto práce dokazujú, že AA troska môže byť úspešne použitá na imobilizáciu olova a v budúcnosti by mohla hrať dôležitú úlohu pri nakladaní s nebezpečnými odpadmi.

Cieľom ďalších výskumov u AAM by mohlo byť porovnanie statických a dynamických testov a sledovanie vylúhovateľnosti jednotlivých kovov v čase.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] EDITED BY JOHN L. PROVIS, JANNIE S. J. VAN DEVENTER., edited by John L. Provis, Jannie S. J. van Deventer. *Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM* [online]. Aufl. 2014. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014 [cit. 2016-12-01]. ISBN 978-940-0776-722.
- [2] DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: Chemistry & applications*. 2nd edition. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008. ISBN 2-9514820-1-9.
- [3] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Properties. In: *Geopolymer '88: First European Conference on Soft Mineralurgy*. Compiègne: Geopolymer Institute, 1988, s. 25-26.
- [4] Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements. In: DAVIDOVITS, Joseph a Joseph ORLINSKI. *Geopolymer '88*. Compiègne: Université de technologie de Compiègne, 1988, s. 93-106.
- [5] ROY, Della M. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier Ltd, 1999, **29**(2), 249-254 [cit. 2016-11-15]. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00093-3. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884698000933>
- [6] BARBOSA, Valeria F.F, Clelio THAUMATURGO a Kenneth J.D MACKENZIE. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* [online]. 2000, **2**(4), 309-317 [cit. 2016-11-23]. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6. ISSN 14666049.
- [7] DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: green chemistry and sustainable development solutions*. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2005, s. 10-15. ISBN 2-9514820-0-0.
- [8] SHI, Caijun, Pavel V. KRIVENKO a ROY. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-415-70004-3.
- [9] CIOFFI, R., L. MAFFUCCI a L. SANTORO. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003, **40**(1), 27-38. DOI: 10.1016/S0921-3449(03)00023-5. ISSN 09213449. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344903000235>
- [10] KOMNITSAS, Kostas a Dimitra ZAHARAKI. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*. 2007, **20**(14), 1261-1277. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.07.011. ISSN 08926875. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089268750700204X>
- [11] DIMAS, D., I. GIANNOPOULOU a D. PANIAS. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science*. 2009, **44**(14), 3719-3730. DOI: 10.1007/s10853-009-3497-5. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-009-3497-5>

- [12] XU, Hua a J.S.J. VAN DEVENTER. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* [online]. Elsevier B.V, 2000, **59**(3), 247-266 [cit. 2016-11-29]. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5. ISSN 03017516.
- [13] GÖRHAN, Gökhan a Gökhan KÜRKLÜ. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites Part B* [online]. Elsevier Ltd, 1403, **58**, 371-377 [cit. 2016-11-29]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.10.082. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://dx.doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/j.compositesb.2013.10.082>
- [14] ŠKVÁRA, František, Lubomír KOPECKÝ, Vít ŠMILAUER a Zdeněk BITTAR. Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **168**(2-3), 711-720 [cit. 2016-11-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.089. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409002805>
- [15] LEE, W. K. W. a J. S. J VAN DEVENTER. Effects of Anions on the Formation of Aluminosilicate Gel in Geopolymers. *Industrial* [online]. 2002, **41**(18), 4550-4558 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.1021/ie0109410. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0109410>
- [16] Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: green chemistry and sustainable development solutions*. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2005, s. 1-9. ISBN 2-9514820-0-0.
- [17] Vysokopecná troska. In: *CRH Slovakia* [online]. 2017 [cit. 2017-01-03]. Dostupné z: <http://www.crhslovakia.com/cementaren-turna-nad-bodvou/sedy-volne-lozeny-cement/vysokopecna-troska/>
- [18] VINDT, Tomáš a Katarína BLÁŠKOVÁ. Tuhé a plynné odpady z hutnictva železa a ocele. *Odpady*. 2015, **15**(7), 11-16. ISSN 1335-7808.
- [19] BURCIAGA-DÍAZ, Oswaldo, José Iván ESCALANTE-GARCÍA a M. RIGAUD. Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(12), 3939-3948 [cit. 2017-01-31]. DOI: 10.1111/jace.12620. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12620>
- [20] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO, J.S. DOLADO, A. RICO a J. RODRÍGUEZ. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2011, **31**(12), 2043-2056 [cit. 2016-12-06]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911002159>
- [21] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle. In: *TZB info* [online]. [cit. 2017-01-26]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [22] MA, Y., J. HU a G. YE. The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali-activated fly ash. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, **47**(11), 4568-4578 [cit. 2016-12-14]. DOI:

- 10.1007/s10853-012-6316-3. ISSN 0022-2461. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6316-3>
- [23] KUMAR, Sanjay a Rakesh KUMAR. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International* [online]. Elsevier, 2011, **37**(2), 533-541 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.038. ISSN 02728842. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0272884210003942>
- [24] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., A. PALOMO a M. CRIADO. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**(6), 1204-1209 [cit. 2017-01-31]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.08.021. ISSN 00088846. Dostupné z:
<http://dx.doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>
- [25] CRIADO, M., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2007, **106**(1-3), 180-191 [cit. 2017-01-30]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.02.055. ISSN 13871811. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138718110700128X>
- [26] CRIADO, M., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a A. PALOMO. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* [online]. 2010, **89**(11), 3185-3192 [cit. 2017-01-30]. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.051. ISSN 00162361. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110001572>
- [27] KOMLJENOVIC, M., Z. BAŠČAREVIC a V. BRADIC. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **181**(1-3), 35-42 [cit. 2016-12-07]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.064. ISSN 03043894. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410005108>
- [28] CESTARI, Alexandre, Lilian Rodrigues AVILA, Evelisy Cristina Oliveira NASSOR, et al. Characterization of the calcium-fluoroaluminosilicate glass prepared by a non-hydrolytic sol-gel route for future dental application as glass ionomer cement. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(2), 139-143 [cit. 2017-02-01]. DOI: 10.1590/S1516-14392009000200005. ISSN 1516-1439. Dostupné z:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext
- [29] Hydroxid sodný. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-02-01]. Dostupné z:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_sodn%C3%BD
- [30] Vodní sklo. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-01-28]. Dostupné z:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Vodn%C3%AD_sklo
- [31] Základní informace o vodním skle. In: *Vodní sklo* [online]. Comerto, 2016 [cit. 2016-12-27]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-o-vodnim-skle>
- [32] EL-ESWED, B.I., R.I. YOUSEF, M. ALSHAAER, I. HAMADNEH, S.I. AL-GHARABLI a F. KHALILI. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite

- based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* [online]. Elsevier B.V, 2015, **137**, 34-42 [cit. 2016-12-23]. DOI: 10.1016/j.minpro.2015.03.002. ISSN 03017516. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz>
- [33] SHI, Caijun a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Elsevier B.V, 2006, **137**(3), 1656-1663 [cit. 2016-12-30]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.008. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0304389406004523>
- [34] IZQUIERDO, Maria, Xavier QUEROL, Joseph DAVIDOVITS, Diano ANTENUCCI, Henk NUGTEREN a Constantino FERNÁNDEZ-PEREIRA. Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, (166), 561-566 [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.063. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2008.11.063. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408017494>
- [35] WANG, Jianmin, Heng BAN, Xinjun TENG, Hao WANG a Ken LADWIG. Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash. *Chemosphere* [online]. 2006, **11**(64), 1892-1898 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.041. ISBN 10.1016/j.chemosphere.2006.01.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653506000956>
- [36] BABA, Alper, Gulbin GURDAL, Fatma SENGUNALP a Ozgur OZAY. Effects of leachant temperature and pH on leachability of metals from fly ash. A case study: Can thermal power plant, province of Canakkale, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2008, (1-3), 287-298 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1007/s10661-007-9834-8. ISBN 10.1007/s10661-007-9834-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10661-007-9834-8>
- [37] DEJA, Jan. Immobilization of Cr 6+, Cd 2+, Zn 2+ and Pb 2+ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2002, **32**(12), 1971-1979 [cit. 2016-12-23]. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0008884602009043>
- [38] ZHANG, Mingtao, Changhui YANG, Min ZHAO, Kai YANG, Rui SHEN a Yujia ZHENG. Immobilization potential of Cr(VI) in sodium hydroxide activated slag pastes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, (321), 281-289 [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.019. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2016.09.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389416308226>
- [39] ZHANG, Jianguo, John L. PROVIS, Dingwu FENG a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Geopolymers for immobilization of Cr6 , Cd2 , and Pb2. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **157**(2-3), 587-598 [cit. 2016-12-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.053. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408000691>
- [40] ŠKVÁRA, František. Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash. In: DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: green chemistry and*

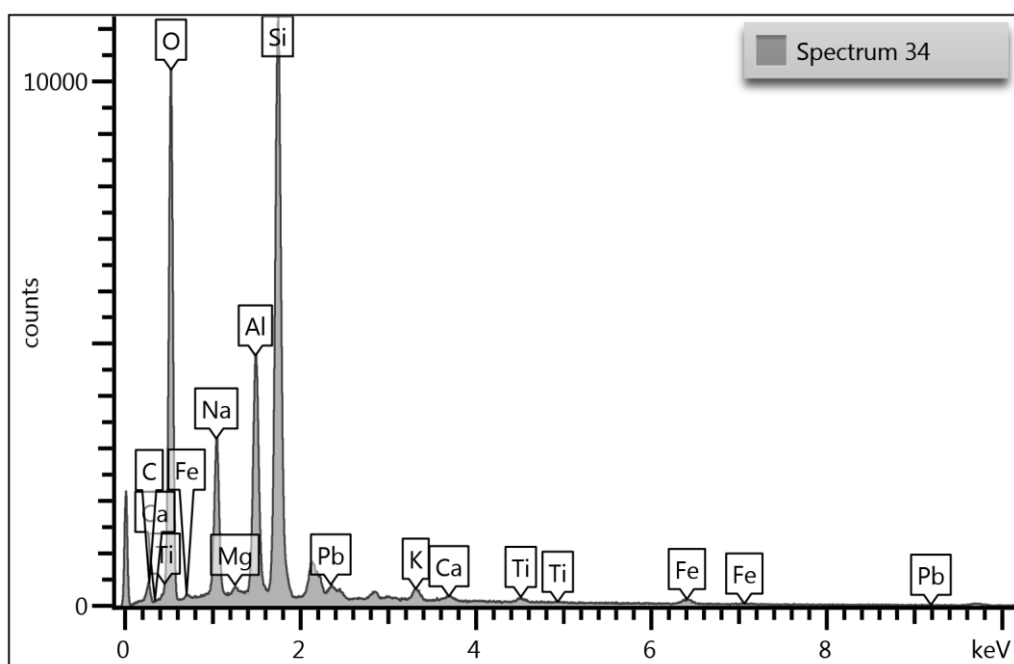
sustainable development solutions. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2005, s. 45-49. ISBN 2-9514820-0-0.

- [41] FERNANDEZ JIMINEZ, Ana Maria, Eric E. LACHOWSKI, A. PALOMO a Donald E. MACPHEE. Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2004, **26**(8), 1001-1006 [cit. 2017-03-07]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.034. ISBN 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946504000514>
- [42] QIAN, Guangren, Darren DELAI SUN a Joo HWA TAY. Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part I. Mercury. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2003, **33**(8), 1251-1256 [cit. 2017-02-01]. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00045-0. ISSN 00088846. Dostupné z: [http://dx.doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0008-8846\(03\)00045-0](http://dx.doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0008-8846(03)00045-0)
- [43] BROUWER, Peter. *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical BV, 2003. ISBN 90-901-6758-7.
- [44] X-Ray Diffraction. *Particle Analytical* [online]. [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
- [45] Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy
- [46] Scanning Electron Microscopy. *Nanoscience Instruments* [online]. c2017 [cit. 2017-05-04]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>
- [47] ZHANG, Yunsheng, Wei SUN, Wei SHE a Guowei SUN. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based geopolymer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed* [online]. 2009, **24**(5), 819-825 [cit. 2017-05-04]. DOI: 10.1007/s11595-009-5819-5. ISSN 1000-2413. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-009-5819-5>
- [48] PALOMO, A. a M. PALACIOS. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2003, **33**(2), 289-295 [cit. 2017-05-05]. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00964-X. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S000888460200964X>
- [49] COLLINS, Frank a J.G SANJAYAN. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Composites* [online]. Elsevier, 2001, **23**(4-5), 345-352 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/S0958-9465(01)00003-8. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S095894650100003>
- [50] SHI, Caijun a J.A STEGEMANN. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2000, **30**(5), 803-808 [cit. 2017-05-06]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00234-9. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S000888460000234>

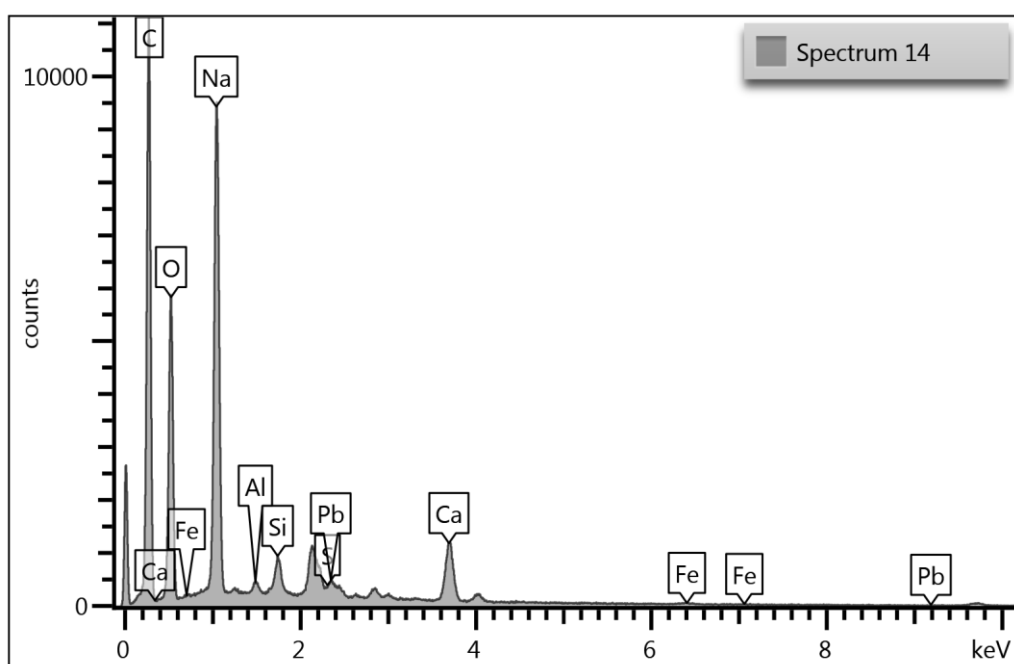
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

AA	alkalicky aktivovaný
AAM	alkalicky aktivované materiály
ASTM	American Society for Testing and Materials
ČSN	české technické normy
DIN	nemecké technické normy
EDS	energodisperzný analyzátor
HDPE	vysokohustotný polyetylén
HJ/T	čínske technické normy
ICP-OES	emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
NEN	holandské technické normy
NMR	nukleárna magnetická rezonancia
SEM	skenovací/rastrovací elektrónový mikroskop
S/S	solidifikácia/stabilizácia
XRD	röntgenová difrakčná analýza
XRF	röntgenová fluorescenčná spektrometria

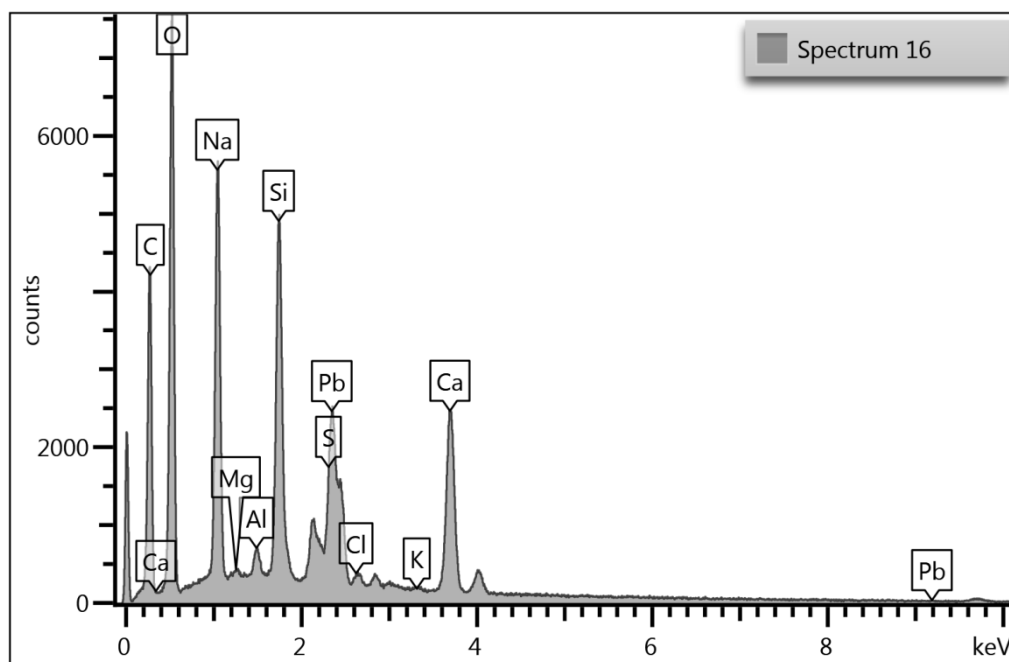
8 PRÍLOHY



Obr. 17: EDS analýza popolčekovej matrice v mieste „Spectrum 34“



Obr. 18: EDS analýza troskovej matrice v mieste „Spectrum 14“



Obr. 19: EDS analýza troskovej matrice v mieste „Spectrum 16“